



Isotopes du tungstene - Nouvelles applications à l'étude des processus terrestres et astéroïdaux

Thomas Breton

► To cite this version:

Thomas Breton. Isotopes du tungstene - Nouvelles applications à l'étude des processus terrestres et astéroïdaux. Géochimie. UPS Toulouse, 2014. Français. NNT: . tel-01275688

HAL Id: tel-01275688

<https://hal.science/tel-01275688>

Submitted on 17 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Copyright



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :
Thomas Breton

le 28 novembre 2014

Titre :

Isotopes du tungstène

—

Nouvelles applications à l'étude des processus terrestres et astéroïdaux

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDU2E : Sciences de la Terre et des Planètes Solides

Unité de recherche :

IRAP - CNRS UMR 5777 - Observatoire Midi-Pyrénées

Directeur(s) de Thèse :

Dr. Ghylaine Quitté - IRAP - Observatoire Midi-Pyrénées

Jury :

Pr. Albert GALY - Rapporteur - CRPG - Université de Lorraine

Pr. Carsten MÜNKER - Rapporteur - Universität zu Köln

Dr. Vincent BUSIGNY - Examineur - IPG Paris

Pr. Stéphanie DUCHENE - Examineur - GET - Université Toulouse III

Pr. Pierre THOMAS - Examineur - LGL TPE - ENS de Lyon

« L'avenir n'appartient pas à l'art, mais à la science. L'architecture, la mécanique, la chimie et l'optique vont plus changer le monde que l'art n'a jamais été en mesure de le faire. »

Philipp Vandenberg
Le huitième péché

**À Aurélie,
À mes parents,
À Florent, Sébastien et Sylvain,**

Résumé

Le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W (hafnium-tungstène) et les isotopes du tungstène (W) sont aujourd'hui couramment utilisés en cosmochimie, et de plus en plus en géochimie. Ils servent notamment à dater les premières étapes de formation de notre système solaire (radiochronomètre), mais aussi à étudier l'effet des rayonnements cosmiques sur la matière (effets cosmogéniques) ou encore à retracer l'environnement stellaire de notre soleil au moment de sa formation (anomalies nucléosynthétiques). Sur Terre, ils sont utilisés depuis peu pour tester l'hypothèse du « Late Veneer » (verniss tardif) et pour rechercher des signatures géochimiques datant d'avant ce vernis tardif. Toutes ces signatures isotopiques sont dites « indépendantes de la masse » parce qu'elles affectent plus ou moins les différents isotopes, sans lien avec leurs écarts de masses.

Ce travail propose une nouvelle application de l'analyse des isotopes du W. Une méthode analytique innovante est présentée pour le fractionnement « dépendant de la masse », c'est-à-dire le fractionnement des isotopes stables induit par les processus géologiques sur les astéroïdes, les planétésimaux, les planètes et leurs satellites naturels ou encore dans les environnements terrestres : fusion, cristallisation, métamorphisme, altération, hydrothermalisme, contamination, mélanges et bien d'autres.

Le fractionnement des isotopes stables du W a été mesuré pour une série d'échantillons terrestres et surtout extraterrestres (chondrites ordinaires, chondrites carbonées, eucrites, météorites de fer). La gamme de variations observées va de -0,03 à +0,57 ‰ par unité de masse atomique. Nous avons mis en évidence que l'altération perturbait le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W , les âges des échantillons altérés pouvant n'être que des âges apparents.

De façon à mieux comprendre l'effet de l'altération sur le système Hf-W, nous avons mis en place des expériences de lixiviation de roches terrestres (lherzolite et dunite) sous atmosphère contrôlée, en système fermé et en système semi-ouvert. Nous avons complété ces expérimentations par des modélisations numériques à l'aide du logiciel PHREEQC. Les expériences montrent une grande différence de comportement de l'Hf par rapport au W en solution, confortant ce qui avait été observé dans les météorites : le W est beaucoup plus mobile que le Hf, ce qui fractionne le rapport Hf/W de l'échantillon. Ainsi, l'altération perturbe le système Hf-W et le radiochronomètre associé.

Enfin, ayant constaté ces effets de l'altération, nous avons choisi d'étudier une chondrite CR non altérée. En effet ces échantillons sont considérés comme parmi les plus primitifs du système solaire, et présentent des indices d'un début de différenciation. Nous avons donc étudié en détail la météorite de Tafassasset, une CR anormale, non altérée mais très métamorphisée, sur laquelle nous avons réalisé un ensemble d'analyses (^{182}Hf - ^{182}W , minéralogie, micro-tomographie X, modélisation de l'évolution du corps parent). Cette météorite s'est révélée être en fait une achondrite primitive partiellement différenciée, et formée très précocement dans l'histoire du système solaire : elle s'est accrétée ~1 Ma après la formation des CAI.

Abstract

The ^{182}Hf - ^{182}W chronometer and, more generally, tungsten (W) isotopes are commonly used to address several scientific problems in cosmochemistry and, more recently, in geochemistry. They are, for instance, very useful tools for dating the first stages of our solar system history (radiochronometer), but also for studying the effects of galactic cosmic rays interacting with planetary or asteroidal surfaces (cosmogenic effects), or for glancing at the stellar environment of our nascent solar system (nucleosynthetic anomalies). On Earth, they have recently been used to test the Late Veneer hypothesis and to look for geochemical signatures dating back from before this late event. All these scientific problems use isotope signatures that are called “mass-independent” because they affect more some isotopes than others, independently of their masses.

In this work, I propose new applications for the W isotopes system. I present an innovative method for measuring the “mass-dependent” fractionation of W stable isotopes, *i.e.* the fractionation induced by geological processes on asteroids, planetesimals, planets and their natural satellites, or in terrestrial environments: melting, crystallization, metamorphism, alteration, hydrothermal fluid circulations, contamination, mixing and much more.

This new approach has been applied to a series of terrestrial and extraterrestrial samples (ordinary and carbonaceous chondrites, eucrites, iron meteorites). The measured isotope compositions range from -0,03 to +0,57 ‰ par atomic mass unit. It seems that alteration processes disturb the ^{182}Hf - ^{182}W clock. As a consequence, ^{182}Hf - ^{182}W ages measured on extensively altered samples could be apparent ages and have no chronological meaning.

In order to better understand the effects of aqueous alteration on the H-W system, we set up a series of experiments in which we simulated the lixiviation of terrestrial samples (lherzolite and dunite) under controlled atmosphere, in both closed and semi-opened systems. These experiments were compared with PHREEQC geochemical modeling results. Experiments show a significant difference between the behaviors of Hf and W in solution, W being much more mobile than Hf. This is in line with our observations on altered carbonaceous chondrites: alteration may fractionate the Hf/W ratio, thus disturbing the Hf-W system and its associated radiochronometer.

Having shown the effects of aqueous alteration on the Hf-W system, we chose to study an unaltered CR chondrite: these samples are of high interest for our knowledge of the early solar system, as they are considered as very pristine while presenting some clues of the earliest steps of differentiation. We studied the Tafassasset meteorite, generally considered as an anomalous and unaltered CR chondrite. We combined various analyses on this sample: ^{182}Hf - ^{182}W chronology, micro-tomography, mineralogy and modeling of the thermal evolution of its parent body. This meteorite happened to be a partially differentiated primitive achondrite that accreted early in our solar system history, *ca.* one million years after CAIs.

Remerciements

Exercice difficile que celui des remerciements. Il ne faut oublier personne, ni ne froisser les susceptibilités. Je m’y attèle donc avec appréhension. Chers amis, chers collègues, chers mentors, veuillez m’excuser si vous pensez avoir été oublié ou maltraité dans les lignes qui suivent.

Je voudrais tout d’abord exprimer toute mon affection à Aurélie, qui me supporte depuis maintenant près de neuf années. Merci de m’avoir soutenu pendant toute cette thèse. Je t’aime.

Merci aussi à mes parents, qui ont toujours été un soutien inconditionnel. A mes petits frères, Flo, Seb et Sylvain, qui n’ont pas toujours très bien compris ce que je faisais, ni pourquoi je le faisais, mais qui ont toujours été là quand j’avais besoin de décompresser pendant les vacances.

Le travail que j’ai accompli au cours de cette thèse n’aurait pas été possible sans la bienveillance et la gentillesse de Ghylaine Quitté. Directrice de thèse compréhensive et pédagogue, elle a su me faire découvrir les joies de la géochimie isotopique de l’extrême. Le plaisir d’aller mesurer l’immense, de tutoyer les limites de détection des instruments, et d’étudier des échantillons rares et précieux. Elle a su me guider à mes débuts, m’accompagnant à travers les vapeurs acides de la salle blanche ; mais elle a aussi su m’accorder sa confiance et me laisser travailler en autonomie. J’ai pu véritablement tenir la barre et choisir les orientations à donner à mon travail.

Impossible à ce stade de ne pas remercier Sébastien Fabre. Fraichement débarqué à Toulouse en cours de thèse, j’ai trouvé en lui un mentor aussi gentil qu’intéressant. Il m’a pour sa part permis de découvrir qu’il existe un monde à côté de la géochimie isotopique. A ses côtés, j’ai beaucoup appris sur l’altération, les manip’s en boîte-à-gants, et sur PHREEQC, ce logiciel de modélisation géochimique à la syntaxe contre-intuitive.

Je remercie aussi toutes les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin, à finir cette thèse en temps et en heure, et à réaliser tout le travail que j'ai pu accomplir en 3 ans. Sans eux, cela n'aurait pas été possible. Ils sont nombreux...

Les Lyonnais - LGLTPE

Mes anciens camarades thésards, post-docs et assimilés : Anaïs, Margaux, Baptiste, Valérie, Elsa, Klervia, Romain, Marine (et son tout petit), Martin, Ange, Cécile, Hugo, Ulysse, Hélène, Xue-Ying, Léa, Lorène, Barbeuk' (Guilhem ;-), Delphine, Julien, Benjamin, Marie-Laure, Stéphanie, Ludovic, Marie, Martina, Alejandra et j'en oublie probablement. Je n'oublierai pas les moments conviviaux que j'ai pu passer avec les un et les autres, autour d'un petit verre ou d'un grand bol de science.

J'ai une pensée spécifiquement pour Manue et Florent, pour Aline, Philippe, Bertrand et Cyril, qui m'ont apporté soutien, assistance et secours pendant mes manips, que ce soit en salle blanche, face aux spectromètres de masse ou encore avec le MEB ou le microtomographe. Je leur dois beaucoup de ce que j'ai appris.

Et bien sûr, les chercheurs du labo, avec qui j'ai eu de nombreux échanges parfois extrêmement fructueux : Sylvain, Stéphane, Francis et Janne, Fred, Hervé, Vincent, Bernard et Caroline, Yanick, Bruno, Ema et Razvan, Nicolas, Pierre, Gweltaz, Phil, Jean-Philippe, Cathy,

Les Parisiens – IPGP et MNHN

Pendant cette thèse, j'ai eu l'occasion de me rendre plusieurs fois à Paris pour y réaliser des manip's (à l'IPGP) ou me ravitailler en météorites (au MNHN).

Merci, donc, à Jean-Louis Birck et Christa Göpel qui m'ont toujours accueilli chaleureusement pour mes sessions TIMS. Merci aussi à Brigitte Zanda et au MNHN, qui m'a gentiment prêté ou donné un nombre certains d'échantillons pour réaliser cet travail. Merci enfin à Emmanuel Jacquet, que j'ai pu rencontrer plusieurs fois, à Paris et à Houston. Si nous ne sommes pas toujours d'accord, nos discussions ont toujours été constructives et intéressantes.

Les Toulousains - GET et IRAP (&Co)

Parachuté (par choix) en milieu de thèse dans un nouveau laboratoire, je n'ai jamais regretté ce changement. Cela m'a permis de découvrir de nouvelles personnes et de faire de la science différemment.

Je remercie particulièrement le petit groupe de thésard qui m'a accueilli avec gentillesse dès le début : les (rares) filles – Jessie (co-bureau, il faut avouer qu'on se sera bien amusé !) et Delphine, et tous les gars – Cyril, Antoine, Philippe, Camille, William, Damien, David. On a passé de bons moments, entre le tarot, les bouffes, les soirées et les sorties ! Merci aussi aux autres thésards que j'ai eu l'occasion de côtoyer et avec lesquels j'ai eu l'occasion d'échanger : Lisa, Emilie, Vincent, Giovanni et tous ceux que j'oublie.

Merci aux personnes qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions en salle de chimie du GET et sur les instruments de l'OMP : Jonathan, Manu, Aurélie, Jérôme, Fred. Merci à Lisa et Gilles de m'avoir prêté gracieusement leur boîte-à-gants. Merci à Thierry Aigouy pour les analyses MEB réalisées au GET, à Michel Thibaut pour les analyses DRX. Merci aussi à Claudie Josse, de la plateforme Castaing, pour nos séances de MEB sur les appareils tout neufs.

Merci enfin aux permanents de l'IRAP et à l'équipe de GPPS qui m'ont accueilli à bras ouverts. Je pense particulièrement à Martin Giard et à Mike Toplis, à Marc Monnereau (avec lequel j'ai beaucoup échangé, à propos de science mais aussi de culture et de gambusies), à Ludovic et Marie, à Patrick et Yves, à Micha et Fred, et à tous ceux que j'ai oublié.

Si je vous ai oublié dans ces quelques lignes, mais que vous vous reconnaissez dans ces petits personnages 🧑🧑🧑, sachez que je vous remercie aussi.

A vous tous qui m'avez permis d'arriver au bout de cette thèse tout en menant une vie équilibrée, je vous dit merci.

Table des matières

Résumé	8
Abstract	9
Remerciements.....	11
Table des matières	15
Introduction générale	21
1. Introduction.....	27
1.1. Désintégrations radioactives et datations.....	27
1.2. Pourquoi étudier le système hafnium-tungstène ?.....	29
1.2.1. Propriétés de Hf et W	29
1.2.2. Principe de l'isochrone ^{182}Hf - ^{182}W	30
1.2.3. Effets cosmogéniques	37
1.2.4. Anomalies nucléosynthétiques	42
1.2.5. Perturbations du système ^{182}Hf - ^{182}W	47
1.2.6. Les isotopes stables du W : un nouvel outil géochimique	49
1.3. L'altération aqueuse - mécanisme et marqueurs	50
1.3.1. Altération sur les astéroïdes	50
1.3.2. Marqueurs géochimiques de l'altération dans les météorites.....	55
1.3.3. Altération dans les systèmes terrestres.....	57
2. Nouveau protocole analytique pour l'étude des isotopes stables du W.....	63
2.1. Principes fondamentaux de la spectrométrie de masse et état de l'art	63
2.1.1. Différents types de fractionnement isotopique	64
2.1.2. Sources et ionisation.....	66
2.1.3. De la source aux collecteurs - séparation en masse	67
2.1.4. Interférences isobares	68
2.1.5. Correction du fractionnement instrumental.....	69
2.2. Principes de la chromatographie sur résine échangeuse d'ions	71
2.3. Développement MC-ICPMS pour l'analyse du fractionnement dépendant de la	
masse du W	73
2.3.1. Protocole.....	73
2.3.2. Choix du standard interne.....	74
2.3.3. Correction du biais en masse instrumental	76
2.3.4. Evaluation de la qualité de la mesure.....	78
2.4. Développement analytique pour la séparation quantitative du W à partir de	
matrices complexes.....	83
2.4.1. Etat de l'art.....	83
2.4.2. Développement analytique	84
2.4.3. Validation du nouveau protocole	94
2.5. Conclusions	103
3. Le fractionnement dépendant de la masse des isotopes du tungstène dans	
les échantillons terrestres et extra-terrestres	107
3.1. Introduction.....	107
3.2. Echantillons analysés	107
3.2.1. Chondrites.....	107
3.2.2. Météorites de fer	110
3.2.3. Eucrites.....	111
3.3. Résultats.....	112
3.4. Composition isotopique de la nébuleuse solaire	116
3.5. Météorites de fer magmatiques et non-magmatiques : deux signatures	
distinctes ?.....	118
3.5.1. Modèles de formation des météorites de fer.....	118
3.5.2. Signatures isotopiques des météorites de fer.....	121

3.6. Effet des phénomènes secondaires sur le fractionnement isotopique du W : métamorphisme et altération.....	124
3.6.1. Métamorphisme des chondrites de type H	124
3.6.2. Altération dans les chondrites carbonées	124
3.7. Conclusions	130
4. Etude du comportement du W lors des processus d'altération.	135
4.1. Etudes préliminaires	137
4.1.1. Protocole expérimental préliminaire	137
4.1.2. Influence de la durée, de la température et de l'agitation mécanique	140
4.1.3. Influence du pH de départ de la solution	141
4.2. Expériences d'altération de roches silicatées	143
4.2.1. Description des échantillons	143
4.2.2. Conditions expérimentales et réacteurs	146
4.2.3. Protocole expérimental	148
4.3. Méthodes d'analyse des échantillons après lixiviation.....	150
4.3.1. Caractérisation des phases (MEB).....	150
4.3.2. Analyse chimique (majeurs, traces).....	151
4.3.3. Analyses isotopiques	152
4.4. Résultats et discussions	152
4.4.1. Composition chimique des roches et lixiviats	152
4.4.2. Surfaces altérées et minéraux secondaires.....	160
4.4.3. Fractionnement isotopique du W associé à l'équilibre dissolution-précipitation de la scheelite	168
4.4.4. Modélisations numériques : PHREEQC.....	170
4.4.5. Comparaison Modèle numérique – Expérience	174
4.5. Bilan des modélisations	182
4.6. L'altération peut-elle perturber le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W ?	183
5. La météorite de Tafassasset – isotopes du W et histoire thermique.....	199
5.1. Introduction.....	199
5.2. Description de l'échantillon	200
5.3. Méthodes analytiques.....	205
5.3.1. Préparation de l'échantillon et attaque acide	205
5.3.2. Chromatographie sur résine échangeuse d'anions	206
5.3.3. Analyses isotopiques	207
5.3.4. Micro-tomographie X.....	210
5.4. Résultats.....	211
5.4.1. Microtomographie	211
5.4.2. Abondances élémentaires et rapports d'abondances	213
5.4.3. Données isotopiques.....	214
5.5. Discussion.....	216
5.5.1. Anomalies nucléosynthétiques	216
5.5.2. Age ^{182}Hf - ^{182}W de Tafassasset.....	217
5.5.3. Modèles de formation de Tafassasset	220
5.6. Conclusion	228
Bilan et Perspectives	233
Bibliographie.....	243
Annexes	271

INTRODUCTION GENERALE

“La vraie science est une ignorance qui se sait”
Michel Eyquem de Montaigne

Introduction générale

Depuis des millénaires, les hommes tentent de percer les mystères de ce qui se trouve au-dessus de leurs têtes, découvrant peu à peu planètes et satellites, système solaire et étoiles. Aujourd'hui, la science propose un grand nombre d'hypothèses et de théories pour expliquer nos observations. Le début de l'Univers et le Big-Bang, la naissance, vie et mort d'une étoile, la formation des planètes, leur évolution, notre place dans la galaxie, dans l'univers... Tant de découvertes restent à réaliser sur ces thématiques vertigineuses, qui nous permettront chacune d'apporter un élément de réponse aux questions « D'où venons-nous ? » et « Quelle est notre place dans l'Univers ? ». Dans ce contexte de la recherche de nos origines, nous nous sommes intéressés aux toutes premières étapes de l'histoire de notre système solaire.

Ce travail s'intéresse aux petits corps de notre système solaire, les astéroïdes, et notamment aux informations qui peuvent être obtenues à partir de fragments de ces corps tombés sur Terre : les météorites. Nous nous chercherons à comprendre la formation des astéroïdes, et notamment les plus petits d'entre eux. L'utilisation de la radio-chronométrie nous permettra de dater des événements affectant de tels petits corps pour reconstituer une chronologie de leur évolution. A travers l'analyse de météorites, nous nous pencherons sur les phénomènes qui peuvent affecter ces astéroïdes, comme par exemple la différenciation métal-silicate, le métamorphisme ou l'altération. L'analyse d'échantillons terrestres sera également indispensable à notre étude ; en effet, si nous voulons connaître avec précision l'histoire de notre Système Solaire, il est nécessaire de pouvoir comprendre et quantifier l'effet des phénomènes « géologiques ». Pour ce faire, rien de mieux que l'analogie avec des phénomènes observables sur Terre. Nous proposons dans cette étude une démarche multidisciplinaire pour mieux comprendre nos observations. Nous utiliserons différentes approches complémentaires tout au long de ce travail :

- l'approche naturaliste : observation des phénomènes naturels terrestres.
- l'approche expérimentale : modélisations analogiques en laboratoire, en conditions contrôlées.

- l'approche analytique : obtention de données quantitatives (analyses de concentrations, bilans de matière, radiochronologie).
- la modélisation numérique : intégration des données géochimiques à des modèles numériques et comparaison des résultats.

Ces différentes approches nous permettront de mieux comprendre les processus affectant un planétésimal en cours de formation (altération, chocs, métamorphisme). Nous aborderons ces questions en nous intéressant aux isotopes du W. En effet, comme nous le verrons dans ce travail, ce système présente des caractéristiques qui en font un système utilisable pour des études très variées. Tout d'abord, le système ^{182}Hf - ^{182}W est un radiochronomètre de courte période qui permet de dater des événements précoces dans l'histoire du système solaire. Mais le W présente aussi des signatures isotopiques témoignant du voyage d'un corps dans l'espace (effets cosmogéniques) et de l'origine stellaire de la matière qui compose l'échantillon étudié (anomalies nucléosynthétiques). Enfin et surtout, ce travail ouvre de nouveaux horizons de recherche grâce à l'analyse du fractionnement des isotopes stables du tungstène. Ce nouveau système isotopique nous apporte des contraintes sur les processus physico-chimiques affectant les météorites au sein de leurs corps parents. Il nous permet par exemple de mieux comprendre les processus d'altération aqueuse lors de circulations de fluides, et ceux de la volatilisation du métal lors d'impacts de haute énergie.

Ce travail s'intéresse surtout au système Hf-W (chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W et isotopes stables du tungstène), et aux processus affectant ce système (notamment l'altération). Dans un premier temps, je présenterai le système Hf/W et le radiochronomètre ^{182}Hf - ^{182}W associé, son fonctionnement, ses caractéristiques. Je présenterai aussi les processus d'altération en général et certains traceurs classiquement utilisés. Celui-ci portera sur la radiochronométrie à courte période, les effets cosmogéniques et anomalies nucléosynthétiques, et sur les effets de l'altération aqueuse dans les chondrites. Une seconde partie sera consacrée à la présentation de la méthode de chromatographie et de spectrométrie de masse que j'ai développée dans le cadre de ce travail pour l'analyse des isotopes stables du W. Le troisième chapitre présentera pour la première fois des mesures du fractionnement des isotopes stables du W pour un ensemble d'échantillons extra-terrestres (météorites de fer, chondrites ordinaires et

carbonées, eucrites). Dans ce chapitre, je proposerai des interprétations pour les fractionnements isotopiques observés, et notamment pour les chondrites carbonées ayant subi une altération aqueuse sur leurs corps parents. Dans le quatrième chapitre, nous nous intéresserons au fractionnement élémentaire Hf-W induit par l'altération aqueuse. Je présenterai une série d'expériences de lixiviation en réacteur et sous atmosphère contrôlée, réalisées sur des roches terrestres. Cela me permettra de montrer de quelle manière l'altération aqueuse peut affecter le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W . Enfin, la dernière partie est consacrée à l'étude détaillée d'un échantillon associé aux chondrites CR : la météorite de Tafassasset. Alors que ses signatures isotopiques en oxygène et en chrome le rattachent au groupe des CR, cet échantillon présente des preuves irréfutables d'un début de différenciation. Il sera donc un échantillon clé pour une meilleure compréhension des premières étapes de formation de notre système solaire, et notamment en ce qui concerne la différenciation métal-silicate, d'autant plus que cette météorite n'est pas altérée, contrairement aux autres CR, et donc non perturbée. Enfin, grâce à l'étude du chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W couplée à une étude minéralogique et pétrographique, nous proposons un modèle d'évolution thermique du corps parent de cette météorite.

CHAPITRE 1

–

INTRODUCTION

*“Non, la science n'est pas une illusion.
Mais ce serait une illusion de croire que nous puissions
trouver ailleurs ce qu'elle ne peut pas nous donner.”*
Sigmund Freud

Introduction

1. Introduction

1.1. Désintégrations radioactives et datations

Parmi les quelques 2300 nucléides que l'on connaît (synthétisés en laboratoire), seuls 254 sont considérés comme stables ; les autres sont des isotopes radioactifs. Et parmi les 118 éléments connus, 80 ont au moins un isotope stable. Les différents isotopes radioactifs se désintègrent à des vitesses très variables, mais qui restent fixes pour un isotope donné. Cette vitesse de désintégration est caractérisée par la demi-vie $t_{1/2}$, définie comme le temps nécessaire à la désintégration de la moitié des isotopes pères existants. La demi-vie d'un isotope peut varier d'une fraction de seconde à plusieurs milliards d'années (ex : le ^{214}Po de la chaîne désintégration du ^{238}U a une demi-vie de 163,4 μs alors que le ^{238}U a une demi-vie de 4,5 Ga).

La demi-vie $t_{1/2}$ d'un isotope radioactif est constante dans le temps. A cette demi-vie est associée une constante de désintégration $\lambda = \ln(2)/t_{1/2}$. Cela signifie qu'il est possible de décrire très précisément l'évolution théorique de la quantité d'isotope père (radioactif) et d'isotope fils (radiogénique) au sein d'un échantillon. Cette évolution peut d'ailleurs être mise en équation de la façon suivante :

$$\frac{dP}{dt} = -\lambda P$$

Cette équation différentielle s'intègre en :

$$P = P_0 e^{-\lambda t}$$

Par bilan de matière, il est possible de déduire l'évolution de la quantité d'isotopes fils :

$$F = F_0 + P(e^{\lambda t} - 1)$$

Dans ces équations, P et F représentent la quantité actuelle d'isotopes (respectivement père et fils), ce sont donc des quantités mesurables. P_0 et F_0 représentent la quantité initiale d'isotopes (respectivement père et fils), lors de la formation de l'échantillon ; cette quantité ne peut être mesurée directement. t est le

temps écoulé entre la formation de l'échantillon et aujourd'hui. t représente donc ce qu'on appelle « l'âge de l'échantillon » (en réalité l'âge de la dernière équilibration du système).

De façon à faciliter les mesures des isotopes par les diverses techniques analytiques, ce ne sont pas des abondances isotopiques qui sont mesurées, mais des rapports isotopiques. Pour cela, on injecte dans l'équation un isotope stable S de l'élément fils, dont la concentration n'évolue pas au cours du temps. L'équation devient donc :

$$\frac{F}{S} = \left(\frac{F}{S}\right)_0 + \frac{P}{S}(e^{\lambda t} - 1)$$

Dans cette équation, il y a deux inconnues : $\left(\frac{F}{S}\right)_0$ et t . Mais en analysant plusieurs échantillons cogénétiques (*i.e.* formés lors d'un même événement), il est possible de déterminer ces deux inconnues. En effet, l'équation ci-dessus est de la forme :

$$y = b + x a$$

Des échantillons cogénétiques s'alignent le long d'une droite de pente $(e^{\lambda t} - 1)$ à partir de laquelle il est possible de revenir à t . L'ordonnée à l'origine de cette droite correspond à $\left(\frac{F}{S}\right)_0$, rapport isotopique caractéristique de l'échantillon au moment de sa formation.

Historiquement, l'une des principales utilisations de la radioactivité naturelle en géochimie est la recherche d'une chronologie absolue et précise des événements affectant la Terre et le Système Solaire (ex : Patterson, 1956). En plus de ces usages en radiochronologie, nous verrons par la suite que ces systèmes isotopiques ont un certain nombre d'autres usages car ils peuvent être affectés et conserver l'empreinte de divers événements affectant un échantillon, comme des processus magmatiques, métamorphiques, d'altération, d'hydrothermalisme.

Parmi les systèmes isotopiques, nous nous intéresserons dans ce qui suit au système hafnium-tungstène (^{182}Hf - ^{182}W).

1.2. Pourquoi étudier le système hafnium-tungstène ?

Pour étudier les premiers millions d'années du système solaire, nous utilisons des chronomètres à courte période (radioactivités dites « éteintes »). Ces chronomètres sont basés sur la désintégration d'isotopes qui ont une demi-vie de 0,1 à 100 Ma. Parmi les chronomètres à courte période les plus utilisés pour dater les premières étapes de formation du système solaire, on compte le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W (^{182}Hf : $t_{1/2} = 8.90 \pm 0.09$ Ma (Vockenhuber *et al.*, 2004)), ainsi que les chronomètres ^{26}Al - ^{26}Mg (0.73 Ma, (Jacobsen *et al.*, 2008)), ^{60}Fe - ^{60}Ni (2.62 ± 0.04 Ma (Rugel *et al.*, 2009)) et ^{53}Mn - ^{53}Cr (3.7 Ma (Honda et Imamura, 1971)).

1.2.1. Propriétés de Hf et W

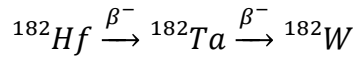
Hafnium ($Z = 72$, $M = 178.49$ g.mol⁻¹) et tungstène ($Z = 74$, $M = 183.84$ g.mol⁻¹) sont deux éléments de la période 6 du tableau de Mendeleiev.

L'hafnium (Hf) possède aujourd'hui 6 isotopes naturels ($A = 174, 176, 177, 178, 179$ et 180). L'isotope de masse atomique 176 est radiogénique à longue durée de vie (demi-vie du ^{176}Lu : autour de 37.2 Ga (Scherer *et al.*, 2001)). Les autres isotopes sont stables. L'hafnium est un élément de transition métallique peu abondant dans l'univers (7×10^{-8} %). Parmi les caractéristiques notables de cet élément, nous retiendrons que c'est un élément lithophile (élément ayant une affinité pour l'oxygène, et donc par extension, pour les silicates) et très peu stable en solution (Takeno, 2005).

Le tungstène (W) possède 5 isotopes naturels ($A = 180, 182, 183, 184$ et 186) qui sont tous stables. C'est aussi un élément de transition métallique peu abondant dans l'univers (5×10^{-8} %). Il a un caractère modérément sidérophile (affinité pour le fer à l'état liquide), il est très incompatible (affinité pour les silicates liquides lors de la fusion partielle d'une roche mère) et il est notablement plus soluble que l'Hf dans un solvant aqueux, aux conditions de pression et de température rencontrées à la surface de la Terre (Takeno, 2005).

Aux propriétés présentées ci-dessus, s'ajoute le fait que l'hafnium possédait un isotope radioactif à courte durée de vie : le ^{182}Hf . Cet isotope n'existe plus aujourd'hui.

Il a été complètement désintégré en ^{182}W par la réaction suivante pendant les 100 premiers millions d'années du système solaire (Vockenhuber *et al.*, 2004) :



Toutefois, il est possible de tirer profit de cette radioactivité et de la différence de comportement de l'Hf et du W lors des processus de différenciation (notamment la ségrégation métal-silicate) pour l'utiliser en radiochronométrie. En effet, lors de l'équilibration métal-silicates, l'hafnium reste dans les silicates à cause de son caractère lithophile, alors que le W (modérément sidérophile) est partagé entre métal et silicates. Si cette équilibration métal-silicate a lieu durant les premières dizaines de millions d'années du système solaire, alors le métal enregistre la composition isotopique du corps au moment de l'équilibre métal-silicate (Kleine *et al.*, 2005a; Lee et Halliday, 1995; Lee, 2005; Markowski *et al.*, 2006b).

A l'inverse, les silicates, contenant toujours de l' ^{182}Hf , voient leur teneur en ^{182}W augmenter avec le temps. En conclusion, le système Hf-W présente un intérêt pour dater les processus d'équilibration métal-silicates ou de métamorphisme précoces dans l'histoire de notre système solaire (ex : Kleine *et al.*, 2005a, 2008; Kruijer *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2009; Markowski *et al.*, 2006b; Qin *et al.*, 2008b; Quitté *et al.*, 2005; Scherstén *et al.*, 2006; Schulz *et al.*, 2010; Touboul *et al.*, 2009). Il a aussi été utilisé pour étudier des processus magmatiques (ex : Kleine *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2009; Markowski *et al.*, 2007; Quitté et Birck, 2004; Quitté *et al.*, 2000).

1.2.2. Principe de l'isochrone ^{182}Hf - ^{182}W

Le système ^{182}Hf - ^{182}W est donc un radiochronomètre qui nous permet de dater des événements précoces et qui a notamment été utilisé pour l'étude des phénomènes de ségrégation métal-silicates.

Comme pour tous les radiochronomètres, il est nécessaire de poser l'équation de désintégration en faisant apparaître la dépendance en temps, et d'extraire ce paramètre temps qui sera directement lié à la pente de la courbe obtenue dans un diagramme isochrone.

Dans le cas du système ^{182}Hf - ^{182}W , l'isochrone se calcule comme suit, en commençant par un bilan de masse (Lee et Halliday, 1995, 1996) :

$$\left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{aujourd'hui}}^{\text{ech}} = \left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_t^{\text{ech}} + \left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{184}\text{W}}\right)_t^{\text{ech}}$$

Dans ce bilan, **ech** signifie que le rapport isotopique est celui de l'échantillon, **aujourd'hui** signifie qu'il peut y être mesuré (rapport actuel), et **t** représente le moment auquel a lieu la ségrégation métal-silicate.

En normalisant l'équation à un isotope stable de l'hafnium (^{180}Hf), celle-ci devient :

$$\left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{aujourd'hui}}^{\text{ech}} = \left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_t^{\text{ech}} + \left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_t^{\text{ech}} \left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{184}\text{W}}\right)_t^{\text{ech}}$$

Cette équation est de la forme $y = a + bx$ et représente une droite dans un diagramme isochrone $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ en fonction de $^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}$ (proportionnel à Hf/W) (Figure 1.1). Dans ce diagramme, a est l'ordonnée à l'origine, et correspond au rapport $\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}$ dans l'échantillon au moment de la différenciation métal-silicate. Ce rapport peut être mesuré directement dans le métal car $\text{Hf}/\text{W} = 0$ dans cette phase. $\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}$ est la pente de la droite ; pour l'obtenir, il est nécessaire d'analyser les différentes phases non-métalliques contenues dans l'échantillons (silicates, oxydes...) et de les reporter dans ce diagramme. C'est ce que l'on appelle une isochrone interne (i.e. calculée pour un seul échantillon grâce à ses différentes phases minérales). Il est aussi possible de tracer une isochrone à partir de plusieurs roches totales cogénétiques.

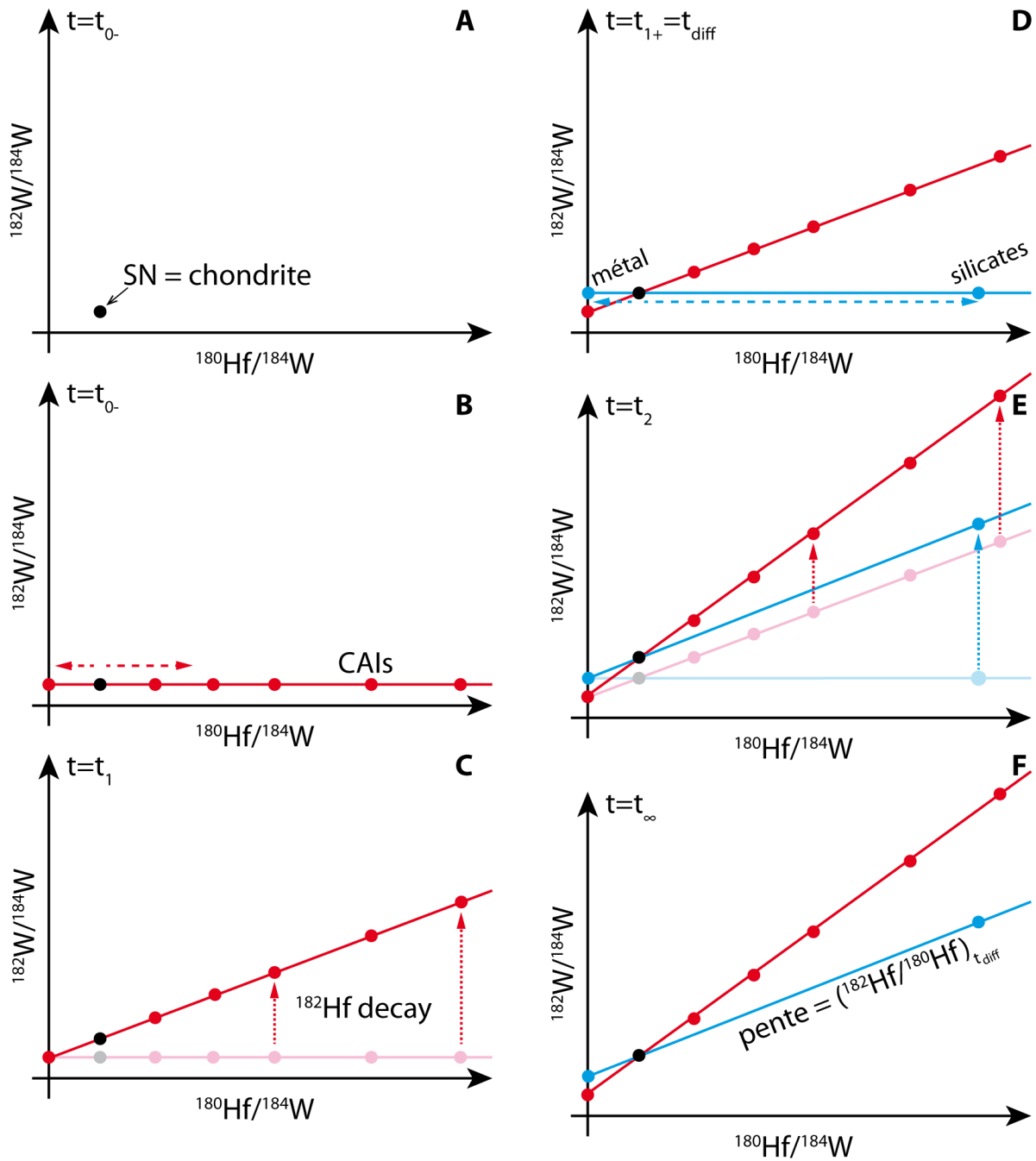


Figure 1.1 : Théorie de la méthode isochrone avec des radio-chronomètres à courte période. **A** – avant la formation des CAI (inclusions riches en Ca et Al, considérées comme les premiers solides du système solaire), la nébuleuse solaire (SN) évolue de façon homogène et présente une unique signature isotopique. La signature de la nébuleuse solaire est considérée comme étant celle des chondrites carbonées CI, **B** – à $t = 0$, les CAI se forment. Ce sont les premiers solides du système solaire. Les différents minéraux contenus dans les CAI présentent des rapports Hf/W différents, en fonction des coefficients de partages de ces deux éléments dans chaque minéral, **C** – le ^{182}Hf , radioactif, se désintègre en ^{182}W , **D** – différenciation d'un corps chondritique : le métal et les silicates du corps s'équilibrent et ont le même rapport $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$; l'hafnium (lithophile) se retrouve exclusivement dans les silicates alors que le tungstène (modérément sidérophile) est partagé entre métal et silicates : $^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}_{\text{métal}}=0$, et $^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}_{\text{silicates}} \gg 0$ élevé. **E** – les pentes des droites évoluent à cause de la désintégration du ^{182}Hf en ^{182}W , mais les ordonnées à l'origine (métal) ne changent pas. **F** – après extinction du radiochronomètre (disparition complète du ^{182}Hf), les courbes n'évoluent plus : il est possible de déterminer le temps écoulé entre la formation des CAI et l'équilibration de l'échantillon à partir de la différence de pente et/ou de la différence d'ordonnée à l'origine.

Le système ^{182}Hf - ^{182}W correspond à une radioactivité éteinte, c'est-à-dire que l'isotope père a aujourd'hui été complètement consommé par la réaction de désintégration. A la différence des radioactivités à longue période (comme dans le cas du système U-Pb), il n'est donc pas possible d'obtenir un âge absolu à partir d'une seule isochrone.

A partir du diagramme isochrone, il est cependant possible d'établir une chronologie relative entre deux événements et de calculer avec précision l'intervalle de temps qui sépare les deux événements. En effet, l'équation de désintégration du ^{182}Hf permet de faire apparaître la dimension « temps » :

$$\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_t = \left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_0 e^{-\lambda_{182}t}$$

On ne connaît pas $\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_0$, mais pour deux événements ayant lieu à des temps différents t_1 et t_2 , il est possible de s'affranchir de cette inconnue :

$$\frac{\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_{t_1}}{\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_{t_2}} = \frac{\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_0 e^{-\lambda_{182}t_1}}{\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_0 e^{-\lambda_{182}t_2}}$$

$$\frac{\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_{t_1}}{\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_{t_2}} = e^{\lambda_{182}(t_2-t_1)}$$

L'intervalle de temps entre les deux événements est donc :

$$(t_2 - t_1) = \frac{1}{\lambda_{182}} \ln \left(\frac{\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_{t_1}}{\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_{t_2}} \right)$$

Les CAI (inclusions riches en Ca et Al) sont considérés comme les premiers solides du système solaire. En général, la valeur de la pente de l'isochrone des CAI (*i.e.* le

rapport $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$) est prise comme référence et les âges des autres événements sont calculés par rapport à la formation des CAI, dont le rapport initial $\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_{\text{CAI}}$ est bien défini ((Burkhardt *et al.*, 2008, 2012 ; Figure 1.2), et l'âge absolu (Pb-Pb) est bien connu (Bouvier et Wadhwa, 2010; Connelly *et al.*, 2008), ce qui permet d'ancrer la chronologie relative sur une échelle de temps absolue :

$$\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_{\text{CAI}} = (9,72 \pm 0,44) \cdot 10^{-5}$$

$$T_{\text{CAI}} = 4568,7 \pm 0,3 \text{ Ma}$$

Toutefois, il reste possible de choisir une autre référence et de comparer les isochrones obtenues à d'autres isochrones déterminées de façon suffisamment précise, comme, par exemple, celle des angrites (Kleine *et al.*, 2012; Markowski *et al.*, 2007).

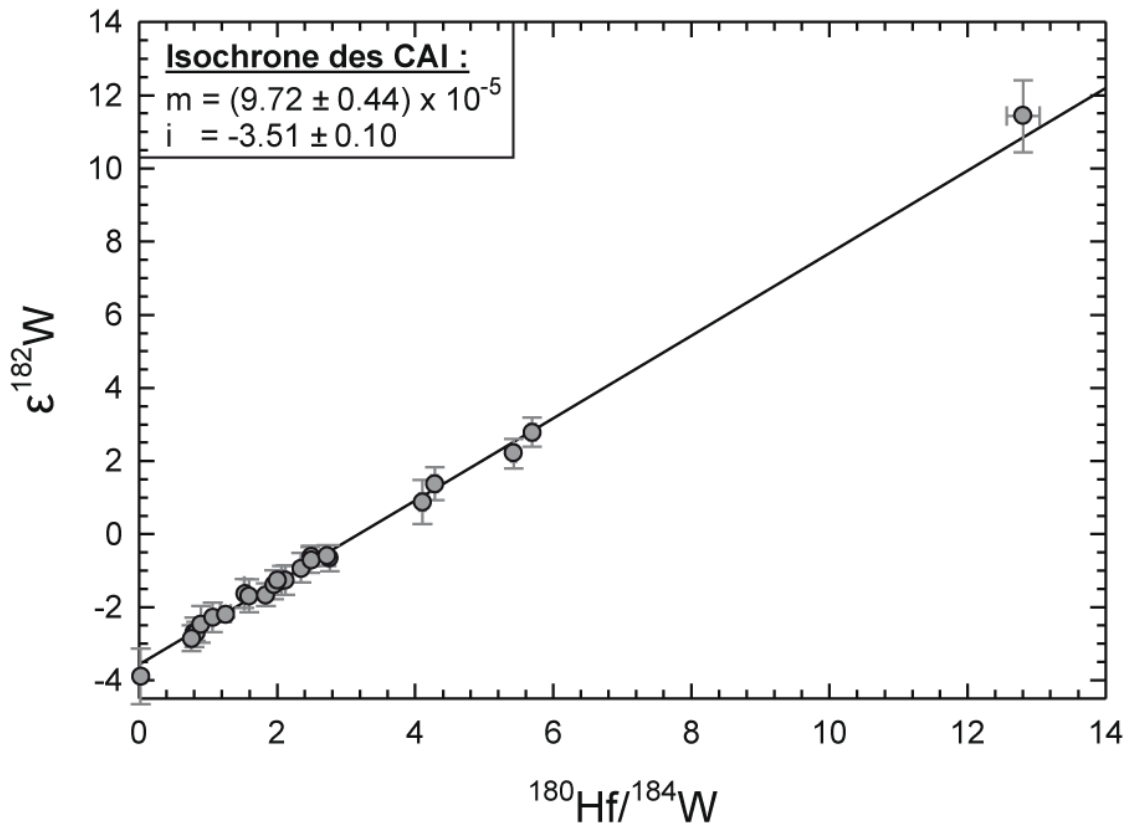


Figure 1.2: Isochrone des CAI (Burkhardt *et al.*, 2008, 2012). Les données utilisées sont obtenues sur des CAI d'Allende.

Une autre façon d'estimer l'intervalle de temps entre deux événements précoces du système solaire grâce au système ^{182}Hf - ^{182}W utilise le rapport initial $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ (pour

lequel $Hf/W=0$) des isochrones. Ce rapport correspond à celui mesuré dans une phase métallique ne contenant pas d'Hf. Il peut être directement mesuré dans les météorites de fer et dans la phase métallique de météorites non ou peu différenciées.

Il est important de noter que l'utilisation de l'équation qui suit est basée sur des hypothèses fortes. En effet, l'intervalle de temps alors mesuré n'est valide que dans le cas où les objets étudiés sont issus d'un réservoir de composition chondritique et qu'ils n'ont été soumis chacun qu'à un seul processus fractionnant le système Hf-W (celui daté par le système ^{182}Hf - ^{182}W). Si ces conditions sont satisfaites, alors il est possible de retrouver l'intervalle de temps entre les deux événements.

Pour pouvoir comparer entre elles les données de la littérature et celles mesurées, la notation $\epsilon^{182}\text{W}$ est introduite. Elle permet de comparer des différences de compositions par rapport à un standard car il n'existe aucune valeur absolue de référence pour les compositions isotopiques du W :

$$\epsilon^{182}\text{W} = \left(\frac{\left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}} \right)_{\text{éch}}}{\left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}} \right)_{\text{std}}} - 1 \right) \cdot 10^4$$

L'évolution du rapport $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ au cours du temps est illustrée dans la Figure 1.3.

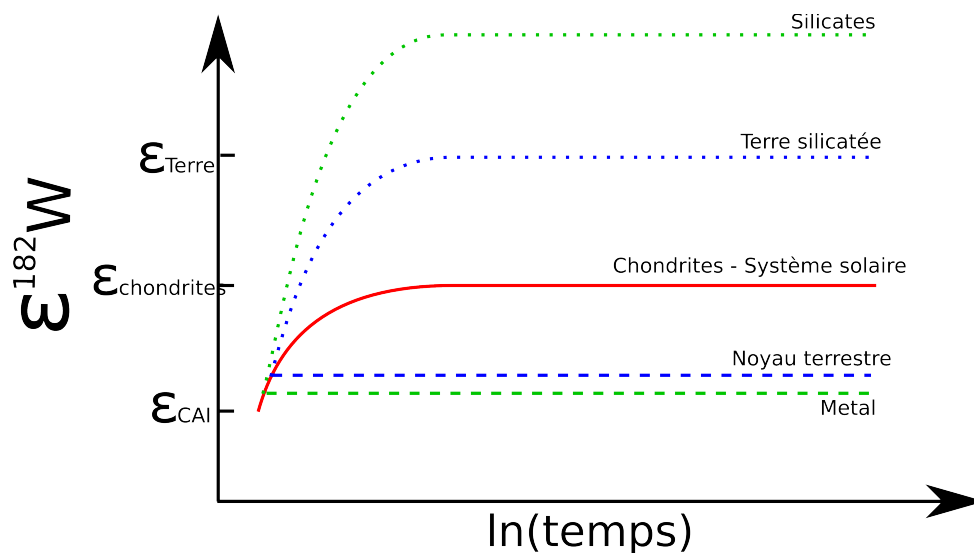


Figure 1.3 : Evolution de la valeur de $\epsilon^{182}\text{W}$ en fonction du temps pour différents systèmes (le système solaire, la Terre et un corps quelconque se différenciant avant la Terre). ϵ_{Terre} correspond à la valeur du standard terrestre.

Une autre façon de représenter cette évolution du rapport isotopique au cours du temps est proposée dans la Figure 1.4. Celle-ci montre l'évolution de $\varepsilon^{182}\text{W}$ en fonction de celle du rapport $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$. Dans un tel diagramme, il est possible de déterminer directement l'intervalle de temps entre deux événements. En effet, celui-ci est directement lié aux valeurs du rapport $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ pour les deux événements considérés (ex : fractionnements métal-silicate d'une chondrite et d'une angrite).

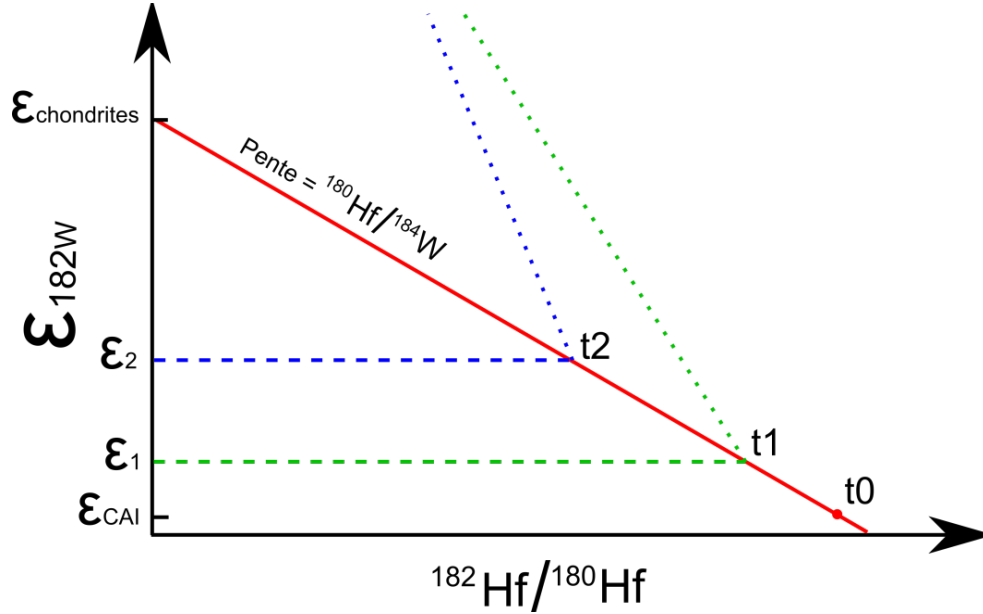


Figure 1.4 : Diagramme dit « de Paris », représentant l'évolution de $\varepsilon^{182}\text{W}$ en fonction du rapport $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$. A t_1 et à t_2 (quelconques), des corps de nature chondritique subissent une ségrégation métal-silicate ou un autre événement entraînant le fractionnement du système ^{182}Hf - ^{182}W . Ce diagramme présente l'avantage de représenter l'évolution des compositions isotopiques par des droites, ce qui en facilite la lecture.

Dans ce diagramme, pour un corps chondritique subissant un fractionnement du système Hf-W, la relation entre $\varepsilon^{182}\text{W}$ et le rapport $\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}$ au moment de ce fractionnement s'exprime comme suit :

$$\varepsilon^{182}\text{W}_{\text{éch,métal}}^{\text{aujourd'hui}} = \varepsilon^{182}\text{W}_{\text{éch,métal}}^t = \varepsilon^{182}\text{W}_{\text{chondrite}}^{\text{aujourd'hui}} - \left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_{\text{éch}}^t \left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{chondrite}}$$

Soit :

$$\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_{\text{éch}}^t = -\frac{\varepsilon^{182}\text{W}_{\text{éch,métal}}^t - \varepsilon^{182}\text{W}_{\text{chondrite}}^{\text{aujourd'hui}}}{\left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{chondrite}}}$$

Donc pour deux évènements distincts ayant lieu à t_1 et t_2 :

$$\frac{\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_{\text{éch}}^{t_1}}{\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_{\text{éch}}^{t_2}} = \frac{\varepsilon^{182}\text{W}_{\text{éch,métal}}^{t_1} - \varepsilon^{182}\text{W}_{\text{chondrite}}^{\text{aujourd'hui}}}{\varepsilon^{182}\text{W}_{\text{éch,métal}}^{t_2} - \varepsilon^{182}\text{W}_{\text{chondrite}}^{\text{aujourd'hui}}}$$

Et, si on réinjecte cette équation dans celle donnant l'intervalle de temps entre les deux évènements, on obtient :

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{\lambda_{182}} \ln \left(\frac{\varepsilon^{182}\text{W}_{\text{éch,métal}}^{t_1} - \varepsilon^{182}\text{W}_{\text{chondrite}}^{\text{aujourd'hui}}}{\varepsilon^{182}\text{W}_{\text{éch,métal}}^{t_2} - \varepsilon^{182}\text{W}_{\text{chondrite}}^{\text{aujourd'hui}}} \right)$$

Il est ainsi possible de comparer l'âge de deux évènements. Pour comparer des évènements qui ne sont pas liés entre eux, il est possible d'utiliser la valeur des CAI pour ε_{t_1} . La valeur la plus récente proposée pour ε_{CAI} est de $-3,51 \pm 0,10$ (Burkhardt *et al.*, 2012), obtenue sur des CAI de la chondrite carbonée Allende.

1.2.3. Effets cosmogéniques

Les échantillons extraterrestres qui parviennent à la surface de la Terre peuvent avoir passé un temps relativement long exposé aux rayonnements, par exemple en surface d'un astéroïde ou après avoir été libéré de celui-ci par une collision. Les météorites sont alors soumises aux rayonnements cosmiques galactiques (GCR, voir encadré 1) qui modifient leurs compositions isotopiques (Eugster *et al.*, 2006; Leya, 2011; Leya *et al.*, 2000a, 2000b, 2003). On parle d'« âge d'exposition » pour exprimer la durée d'exposition d'une météorite à ces rayonnements. Les rayonnements cosmiques peuvent aussi affecter les échantillons terrestres, mais dans une moindre mesure car ils sont en partie déviés par le champ magnétique terrestre et atténués par leur interaction avec l'atmosphère. La plupart du temps, leurs effets ne sont donc pas considérés lors de l'étude d'échantillons terrestres.

1 Les **rayonnements cosmiques galactiques (GCR)** sont des particules libres (protons, neutrons, muons...) de haute énergie, originaires de l'extérieur de notre système solaire, qui interagissent avec la matière (Stanev, 2010). Ils peuvent engendrer des anomalies isotopiques en interagissant avec les atomes d'un minéral. En effet, ils sont responsables de réactions de spallation ou de capture neutronique suivies ou non d'une désintégration radioactive.

La **spallation** désigne le phénomène d'impact des rayonnements cosmiques sur des atomes cibles. La spallation entraîne une fission des atomes impactés, pour en former de plus légers (Filges and Goldenbaum, 2009).

Lors d'une **capture neutronique**, un noyau capture un neutron sans se désintégrer, et gagne ainsi un nucléon sans changer de numéro atomique. L'excédent d'énergie cinétique du neutron est dissipé sous forme de rayonnement gamma. La capture neutronique est conditionnée par l'énergie du neutron incident et par la section efficace du noyau pour cette énergie. De plus, la probabilité de capture d'un neutron augmente avec la densité de flux de neutrons. Des météorites avec des âges d'exposition élevés auront connu un grand nombre de captures neutroniques, modifiant ainsi fortement leurs compositions isotopiques (ex : Markowski *et al.*, 2006b). Mais ces captures neutroniques sont aussi impliquées dans la nucléosynthèse stellaire (voir partie 1.2.4) :

- dans un flux de neutrons dense, la probabilité de capture de neutrons est supérieure à celle de la désintégration radioactive, on parle d'un processus r, rapide. Un noyau a alors la possibilité de capturer plusieurs neutrons avant de se désintégrer pour rejoindre la vallée de stabilité (carte des nucléides, Figure 1.9).

- à l'inverse, sous un flux de neutrons peu dense, le noyau longera la vallée de stabilité en une succession de captures neutroniques et de désintégrations radioactives. C'est le processus s, lent.

1.2.3.1. Corrections avec l'âge d'exposition

A cause des âges d'exposition (voir encadré 2) élevés de certaines météorites (par exemple : Carbo (IID, 850 Ma), Tlacotepec (IVB, 945 Ma), Arispe (IC, 955 Ma), (Voshage et Feldmann, 1979)), les rayonnements cosmiques entraînent une modification des abondances isotopiques de ces météorites (Leya *et al.*, 2000a; Masarik et Reedy, 1994; Masarik, 1997). En effet, ces rayonnements cosmiques affectent tous les isotopes du tungstène, que ce soit par des réactions de spallation ou par des réactions de

2 L'âge d'exposition d'une météorite correspond au temps de séjour de la météorite dans l'espace, depuis sa libération du corps parent jusqu'à son arrivée sur Terre. Pendant ce temps, elle est soumise aux rayonnements cosmiques (GCR) qui génèrent des isotopes cosmogéniques, utilisés pour mesurer ces âges d'exposition.

capture neutronique par le W, le Ta et le Re contenus dans un échantillon (Leya *et al.*, 2000a, 2000b, 2003; Markowski *et al.*, 2006a; Wittig *et al.*, 2013).

Les effets cosmogéniques entraînent à la fois la création et la disparition d'isotopes. Les réactions impliquant les rayonnements cosmiques galactiques et affectant les isotopes du W sont les suivantes :

$${}^iW(n,\gamma){}^{i+1}W \quad (i = 180, 182, 183, 184, 186)$$

$${}^jW(\beta^-){}^jRe \quad (j = 185, 187)$$

$${}^{181}Ta(n,\gamma){}^{182}Ta(\beta^-){}^{182}W$$

$${}^{185}Re(n,\gamma){}^{186}Re(\beta^-){}^{186}W$$

Dans les météorites de fer, les GCR interagissent avec les atomes de Fe et de Ni, entraînant la production de neutrons secondaires qui pourront être capturés par les atomes de W. Les réactions affectant le W sont alors essentiellement les captures neutroniques par les atomes de W et de Re. Les rapports isotopiques ${}^{182}W/{}^{184}W$ mesurés peuvent parfois varier jusqu'à -0.5 ε par rapport à leur valeur avant exposition aux GCR (Markowski *et al.*, 2006a).

Dans les silicates, contenant peu de Re mais parfois riches en Ta, ce sont les réactions de capture de neutrons par le tungstène et le Ta, suivie de la désintégration du ${}^{182}Ta$ en ${}^{182}W$ qui sont à considérer. La correction à effectuer sur les rapports mesurés peut être de l'ordre de plusieurs ε (Leya *et al.*, 2000b).

Pour les météorites silicatées, les corrections à apporter aux valeurs ε mesurées (Leya *et al.*, 2000b) sont les suivantes – exprimées en ε_{GCR} , variation liée aux rayonnements cosmiques – GCR : Galactic Cosmic Radiation :

$$\varepsilon_{GCR}\left(\frac{{}^{182}W}{{}^{184}W}\right) = 10^4 \cdot \left(\frac{\frac{8,61527 \cdot 10^{20} + \left(6,33 \frac{Ta}{W} - 1,36\right) \cdot 3,1557 \cdot 10^{13} \cdot t_{exp}}{1,00468 \cdot 10^{21} + 1,29384 \cdot 10^{13} \cdot t_{exp}}}{\frac{8,61527 \cdot 10^{20}}{1,00468 \cdot 10^{21}}} - 1 \right)$$

Introduction

$$\varepsilon_{GCR}\left(\frac{^{184}W}{^{186}W}\right) = 5.90256 \cdot 10^{-4} \cdot t_{exp}$$

$$\varepsilon_{GCR}\left(\frac{^{183}W}{^{184}W}\right) = 5.70799 \cdot 10^{-4} \cdot t_{exp}$$

t_{exp} est le temps d'exposition de l'échantillon aux rayonnement cosmiques.

La Figure 1.5 montre l'influence de l'âge d'exposition et du rapport Ta/W sur les $\varepsilon\left(\frac{^{182}W}{^{184}W}\right)$ mesurés.

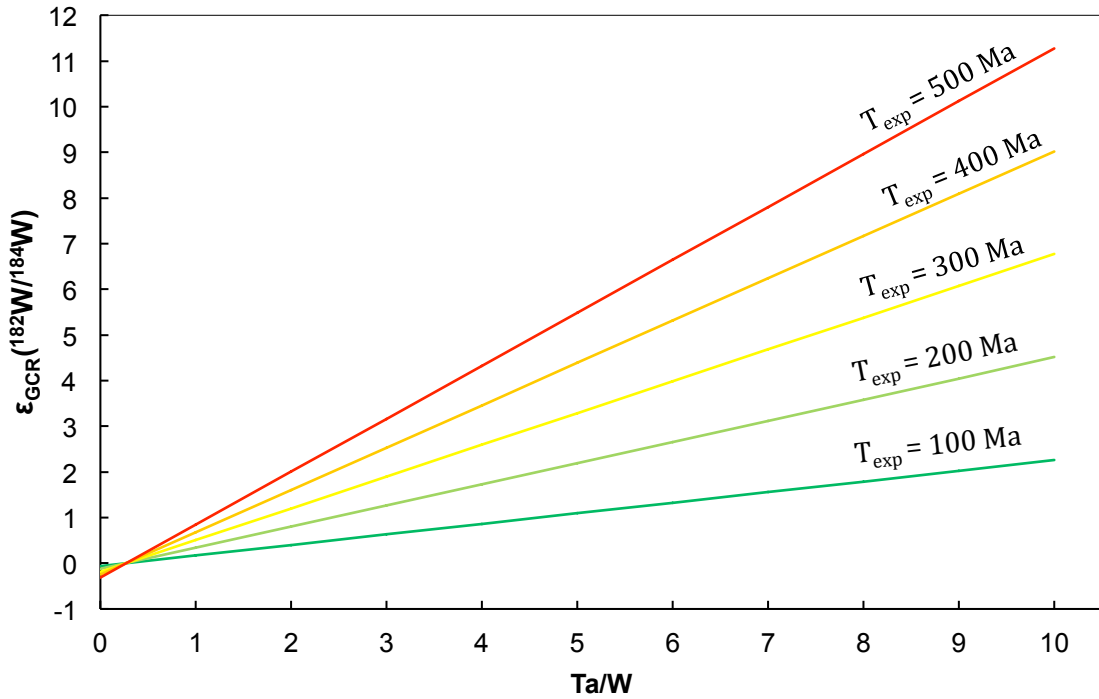


Figure 1.5 : Variations du rapport $^{182}W/^{184}W$ liées aux effets cosmogéniques, en fonction de l'âge d'exposition et du rapport Ta/W, modifié d'après Leya *et al.* (2000b). Pour un rapport Ta/W = 0,22, la production de ^{182}W à partir de ^{181}Ta et sa consommation par le processus de capture de neutron entraînant la formation de ^{183}W s'annulent.

De la même manière, les valeurs des rapports $^{184}W/^{186}W$ et $^{183}W/^{184}W$ doivent être corrigées des effets cosmogéniques (Leya *et al.*, 2000b).

Cette figure montre que pour un âge d'exposition suffisamment petit (inférieur à 100 Ma), une correction n'est nécessaire que si le rapport Ta/W est élevé (supérieur à 1 ou 2). De même, si le rapport Ta/W de l'échantillon est suffisamment faible (Ta/W < 0,22) aucune correction ne sera nécessaire.

Lorsque les effets cosmogéniques sont importants, il s'avère nécessaire de corriger les rapports isotopiques mesurés, et donc les âges apparents, de la contribution des rayonnements cosmiques.

1.2.3.2. Corrections dans les météorites de fer

Les âges d'exposition présentent plusieurs problèmes : ils sont parfois entachés d'incertitudes significatives et ne sont pas toujours disponibles dans la littérature pour les échantillons étudiés. De plus, les concentrations en isotopes cosmogéniques varient en fonction de l'exposition de l'échantillon aux rayonnements cosmiques, et notamment de sa profondeur dans la météorite avant son entrée dans l'atmosphère (Leya *et al.*, 2003; Masarik et Reedy, 1994; Masarik, 1997). Plusieurs études proposent des moyens de corriger les effets cosmogéniques dans les météorites de fer.

Correction avec le ^3He

Dans les météorites de fer, l'interaction de particules de haute énergie (rayonnements cosmiques galactiques primaires) avec les atomes de Fe et de Ni peut entraîner l'émission d'un atome de ^3He . La production d' ^3He diminue significativement avec la profondeur (Markowski *et al.*, 2006a). Pour les isotopes cosmogéniques du tungstène, formés par capture neutronique, le phénomène est un peu différent : l'interaction entre les rayonnements cosmiques galactiques primaires et la matière forme des neutrons secondaires thermiques et épithermiques, dont la densité de flux augmente et dont l'énergie diminue avec la profondeur. Une relation d'anticorrélation entre l'abondance de W cosmogénique et celle de ^3He a ainsi été mise en évidence par Markowski *et al.* (2006a). L' ^3He est alors un proxy de la fluence neutronique (flux de neutrons intégré sur le temps d'exposition). Ces auteurs proposent une correction des signatures isotopiques du W dans les météorites de fer grâce à un modèle utilisant l'abondance en ^3He et âges d'exposition mesurés dans un échantillon jouxtant celui utilisé pour les mesures isotopiques de W.

Correction avec le Pt et l'Os

Nous l'avons vu au-dessus, les effets cosmogéniques à l'origine de l' ^3He dans les météorites de fer sont liés à des rayonnements cosmiques primaires de haute énergie

alors que les effets cosmogéniques du W sont engendrés par l'interaction avec des neutrons thermiques et épithermiques, qui sont des rayonnements cosmiques secondaires, de plus basse énergie. C'est pourquoi d'autres auteurs se sont récemment intéressés aux isotopes du platine (Pt) et de l'osmium (Os) (Kruijer *et al.*, 2013; Wittig *et al.*, 2013) : ils ont proposé un meilleur dosimètre neuronique affecté par les mêmes neutrons que le W. En effet, le Pt et l'Os sont eux aussi affectés par les neutrons thermiques et épithermiques. De plus, leurs sections efficaces de capture neutroniques sont très proches de celles du W. Les auteurs observent une corrélation entre la contribution des GCR sur les signatures isotopiques en W ($\epsilon^{182}\text{W}$), en Pt ($\epsilon^{192}\text{Pt}$, $\epsilon^{194}\text{Pt}$ ou $\epsilon^{196}\text{Pt}$) et en Os ($\epsilon^{189}\text{Os}$ et $\epsilon^{190}\text{Os}$). Il apparaît que les isotopes du Pt et de l'Os sont d'excellents dosimètres à neutrons pour corriger les compositions isotopiques mesurées pour le W. Ils permettent, avec un modèle simple, de retrouver les signatures isotopiques en W de l'échantillon étudié avant son exposition aux GCR.

Grâce à ces différentes corrections, il est donc possible de s'affranchir des effets cosmogéniques, que ce soit dans les météorites silicatées ou celles riches en métal. Toutefois, n'oublions pas que les incertitudes entachant les mesures d'âges d'expositions ou les abondances isotopiques du Pt doivent être propagées lors de la correction des rapport isotopiques du W, et entraînent donc une augmentation de l'incertitude sur les rapports isotopiques corrigés. Notons que les incertitudes sur les âges d'exposition sont beaucoup plus grandes que celles affectant la mesure des rapports isotopiques du Pt.

1.2.4. Anomalies nucléosynthétiques

Les isotopes du tungstène permettent aussi d'étudier l'environnement stellaire du système solaire naissant, et de s'intéresser à la question de l'homogénéité isotopique dans le disque d'accrétion grâce à ce que l'on appelle les « anomalies nucléosynthétiques ».

Ces anomalies sont en fait des hétérogénéités dans les abondances de chaque isotope entre deux matériaux du système solaire précoce. Ces anomalies sont à relier fait que tous les isotopes d'un même élément ne sont pas produits par un même mécanisme (Burbidge *et al.*, 1957; Cameron, 1962) et que le mélange de matière dans la

nébuleuse solaire et le disque d'accrétion peut ne pas être suffisamment efficace pour homogénéiser les compositions isotopiques.

1.2.4.1. Nucléosynthèse – origine des éléments

De nombreux environnements et processus ont conduit à la formation d'éléments et d'isotopes plus ou moins lourds dans des abondances variables au cours de l'évolution de notre univers. Près de dix ordres de grandeurs séparent les éléments stables les plus abondants (H, He) des éléments stables les moins abondants (Tm, Lu, Ta) (Figure 1.6). De la même manière, chaque élément possède un ou plusieurs isotopes dont les abondances peuvent paraître issues du hasard (Figure 1.7) mais qui sont en fait le fruit des réactions de nucléosynthèse.

Les éléments et leurs isotopes sont formés au cours de processus de fusion – lors du « Big Bang » ou au cœur des étoiles (Alpher *et al.*, 1948; Burbidge *et al.*, 1957; Cameron, 1962; Gamow, 1946) – et de captures neutroniques dans les étoiles massives, les supernovae ou plus rarement dans les disques protoplanétaires (Burbidge *et al.*, 1957; Cameron, 1962). Ces réactions sont suivies ou non de désintégrations radioactives.

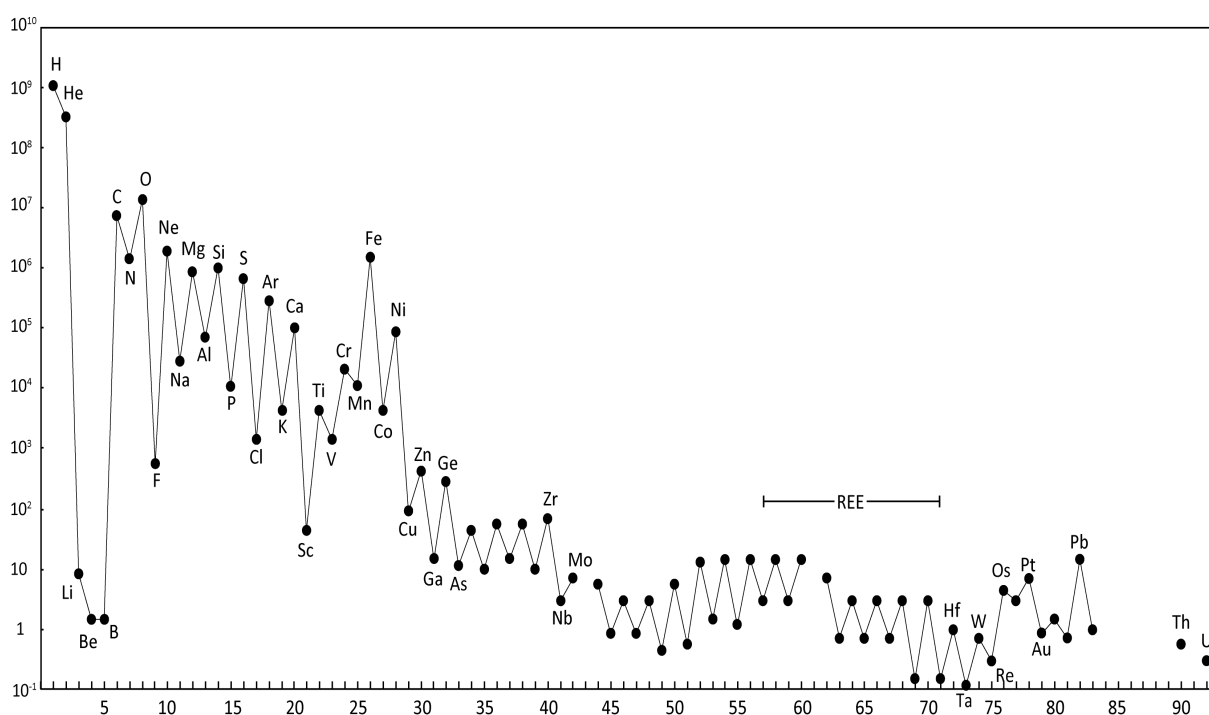


Figure 1.6 : Abondances relatives des éléments dans le système solaire, normalisées à Si = 10⁶.

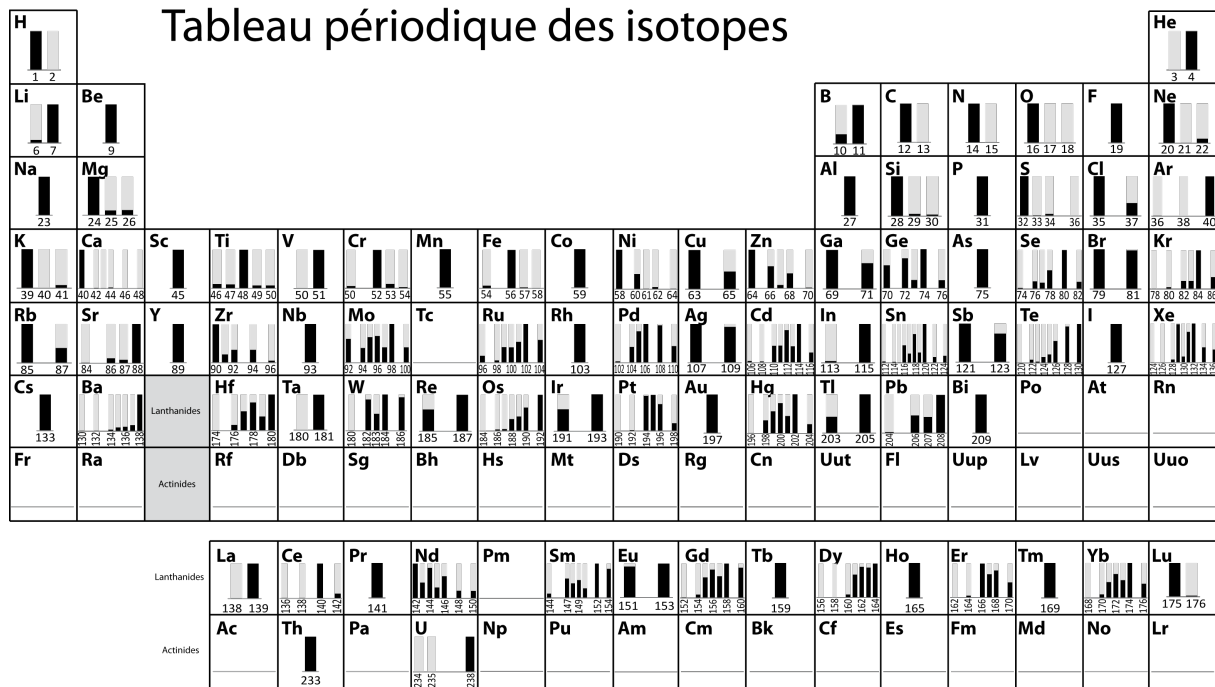


Figure 1.7 : Abondances relatives des isotopes de chaque élément stable du tableau de Mendeleïev.

Les isotopes du tungstène sont issus de processus ayant lieu dans les étoiles massives et les supernovae, par processus *r* et *s* (Arlandini *et al.*, 1999). À part l'isotope de masse 180, ils sont tous produits par capture neutronique (voir encadré 1).

Trois processus interviennent dans la synthèse des isotopes du W : les processus *r*, *s* et *p*. Ces processus et les contextes stellaires associés sont présentés ci-dessous.

1.2.4.2. Processus *r*

Le processus *r* a lieu dans un environnement avec un flux de neutrons important, de façon à engendrer plusieurs captures neutroniques avant que le noyau ne subisse une désintégration radioactive.

De tels flux de neutrons sont rencontrés en fin de vie d'étoiles, dans des supernovae résultant de l'effondrement du cœur d'étoiles massives ou de l'explosion d'une naine blanche qui a atteint sa limite de Chandrasekhar après avoir absorbé une autre étoile. Parmi les supernovae récentes et bien étudiées figure la supernova SN 2008D (Figure 1.8). Située à 80 millions d'années-lumière de la Terre, elle résulte de l'explosion suite à l'effondrement d'une étoile de près de 30 fois la masse M_{\odot} du soleil (Mazzali *et al.*, 2008).

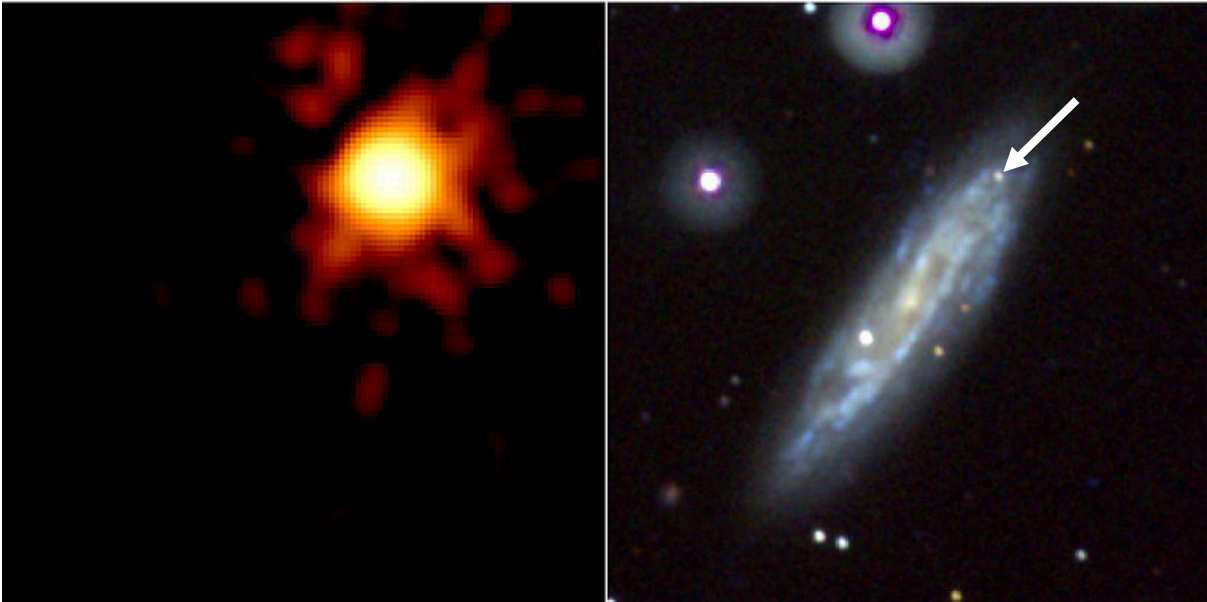


Figure 1.8 : La supernova SN 2008D (Galaxie NGC 2770, constellation du Lynx) observée dans le visible (à droite, flèche blanche) et aux rayons X (à gauche). Les deux photographies sont cadrées de la même manière. Images : NASA/Swift Science Team/Stefan Immler.

1.2.4.3. *Processus s*

Les *processus s* nécessitent un flux de neutrons bien plus faible. Ce sont des processus qui ont lieu dans des étoiles encore en activité. Il est communément admis que les principaux foyers de nucléosynthèse selon un *processus s* sont les étoiles de type AGB (étoiles de la branche asymptotique des géantes – Asymptotic Giant Branch en anglais). Les AGB sont des géantes rouges de masses faibles à moyennes, de 0,6 à 10 fois la masse solaire, avec un cœur inerte de carbone et d'oxygène entouré par des couches d'hélium et d'hydrogène en fusion.

Il est important de préciser qu'il s'agit ici des *processus s*, au pluriel, car les abondances relatives des isotopes créés par *processus s* dépend, comme nous l'avons vu, du flux de neutrons, qui dépend lui-même de la masse de l'étoile et des processus qui ont lieu à l'intérieur de cette étoile (fusion de l'hélium, flash de l'hélium, fusion du carbone, etc.). Betelgeuse (constellation d'Orion, 15-20 M_{\odot}) et Antares (constellation du Scorpion, 12.4 M_{\odot}) sont deux exemples d'étoiles doubles dont les étoiles principales sont des Géantes rouges de type AGB.

1.2.4.4. Processus p

A ce jour, le *processus p* reste encore débattu et les contextes de formation des nucléides *p* sont mal contraints. Les sites de production possibles sont essentiellement des supernovae et des étoiles à neutrons de systèmes stellaires binaires.

1.2.4.5. Les isotopes du W et les processus de formation associés

Les cinq isotopes stables du W (^{180}W , ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W et ^{186}W) ont des origines nucléosynthétiques différentes (Figure 1.9). L'isotope de masse 180 est produit par *processus p* uniquement, alors que les autres isotopes (182, 183, 184 et 186) sont produits par les deux *processus r* et *s* (Arlandini *et al.*, 1999).

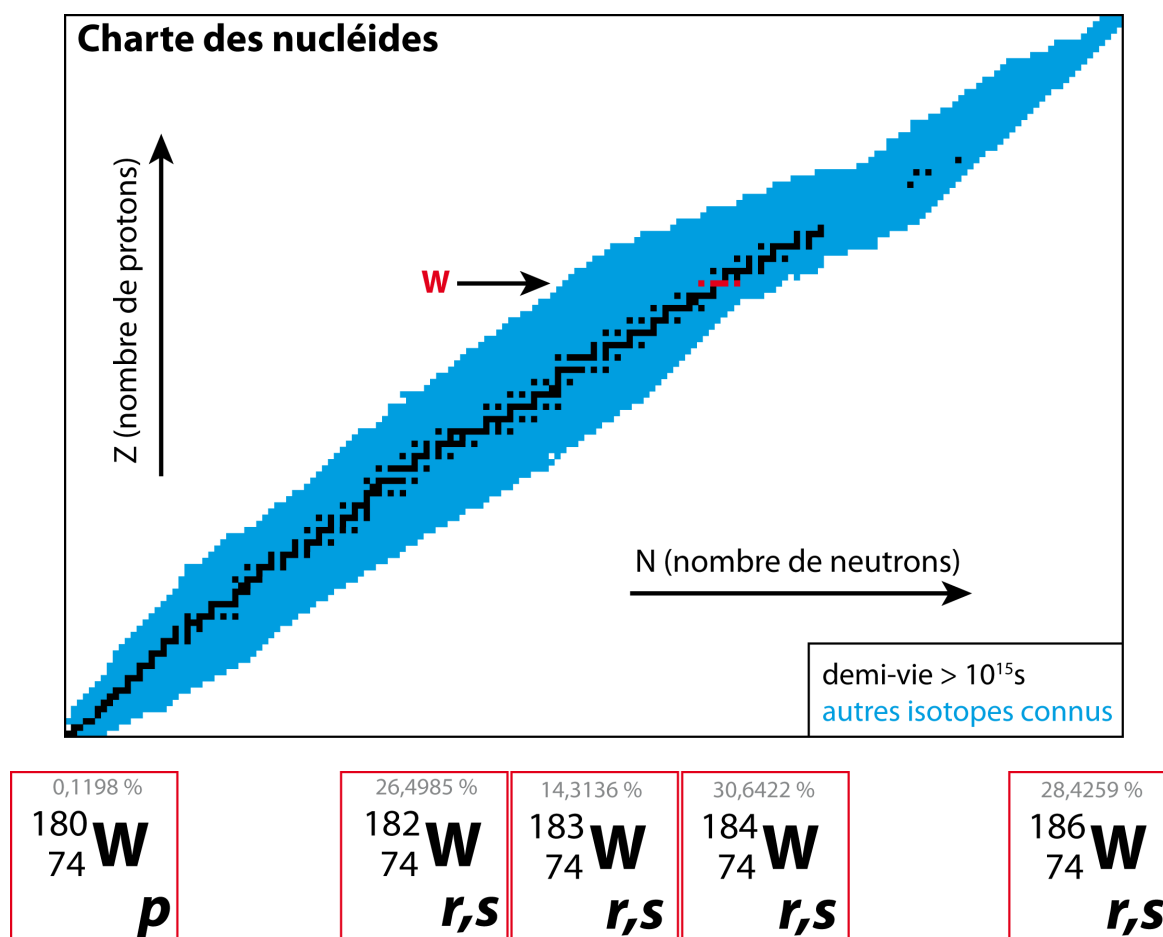


Figure 1.9 : Les isotopes stables du tungstène (74 protons et 106 à 112 neutrons). En gris sont reportées les abondances naturelles de chaque isotope et *p*, *r* et *s* expriment le(s) processus nucléosynthétique(s) à l'origine de chaque isotope. Dans la charte des nucléides, les carrés noirs et rouges dessinent la vallée de la stabilité : les isotopes stables ou à durée de vie extrêmement longue.

Si les isotopes 182, 183, 184 et 186 sont produits à la fois par les *processus r* et *s*, les probabilités de production de chaque isotope diffèrent en fonction du processus. Ainsi, en fonction de l'abondance relative de chaque isotope, il est possible de savoir si

l'échantillon analysé présente un excès d'isotopes synthétisés dans un *processus r* ou *s* par rapport aux abondances terrestres (ex : Burkhardt *et al.*, 2012; Irisawa *et al.*, 2009; Qin *et al.*, 2008a). Un tel excès d'une composante nucléosynthétique par rapport à l'autre est appelé « anomalie nucléosynthétique ».

1.2.5. Perturbations du système ^{182}Hf - ^{182}W

En plus des anomalies nucléosynthétiques et des effets cosmogéniques mentionnés jusqu'ici, d'autres processus peuvent affecter les radiochronomètres en général, et le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W en particulier. Il s'agit de processus internes au corps considérés : le métamorphisme thermique et l'altération aqueuse.

Métamorphisme thermique

Nous avons rapidement mentionné (partie 1.1), que les radiochronomètres datent la dernière équilibration d'un système. En d'autres termes, ce qui est enregistré, c'est l'âge de la fin du dernier événement permettant la diffusion des éléments d'un système isotopique. Dans le cas du système ^{182}Hf - ^{182}W , nous daterons par exemple la fin de l'épisode pendant lequel métal et silicates pouvaient échanger des atomes de W. La diffusion entre deux phases est considérée comme ne pouvant plus se faire lorsque la température du système descend au-dessous d'une température critique (Dodson, 1973). En effet, la vitesse de diffusion d'un élément dépend beaucoup de la température : plus un corps est froid et moins la diffusion est rapide. La température critique de diffusion dépend du système étudié car la forme, la nature et la taille des cristaux rentrent en ligne de compte dans son estimation, de même que la vitesse de refroidissement.

La diffusion du W entre les différentes phases porteuses entraîne une équilibration des compositions isotopiques. Cela signifie que, tant que le système est ouvert et que les différents isotopes peuvent diffuser, la composition isotopique en $\epsilon^{182}\text{W}$ est la même dans toutes les phases en équilibre. A partir du moment où le système passe en-dessous de la température critique, la diffusion devient très lente par rapport à la vitesse d'accumulation d'isotopes fils (ex : ^{182}W) par désintégration radioactive d'un isotope père (ex : ^{182}Hf).

Pour le W, des températures critiques de ~ 870 K ont été estimées pour les eucrites basaltiques (Kleine *et al.*, 2005b). Une étude plus récente concernant les chondrites ordinaires de type H (Kleine *et al.*, 2008) montre que la température de fermeture dans ces échantillons est autour de 1000 K (chondrites H4), 1100 K (H5) ou 1150°C (H6), en fonction de la taille des grains de l'échantillon. Grâce à ces températures de fermeture et aux âges ^{182}Hf - ^{182}W mesurés, il est par exemple possible de retrouver l'histoire thermique du corps parent dans chaque échantillon et quelques-unes de ses caractéristiques (taille, profondeur de chaque échantillon), comme l'ont montré Monnereau *et al.* (2013) ; voir aussi la Figure 1.10 et le chapitre 5 de cette thèse.

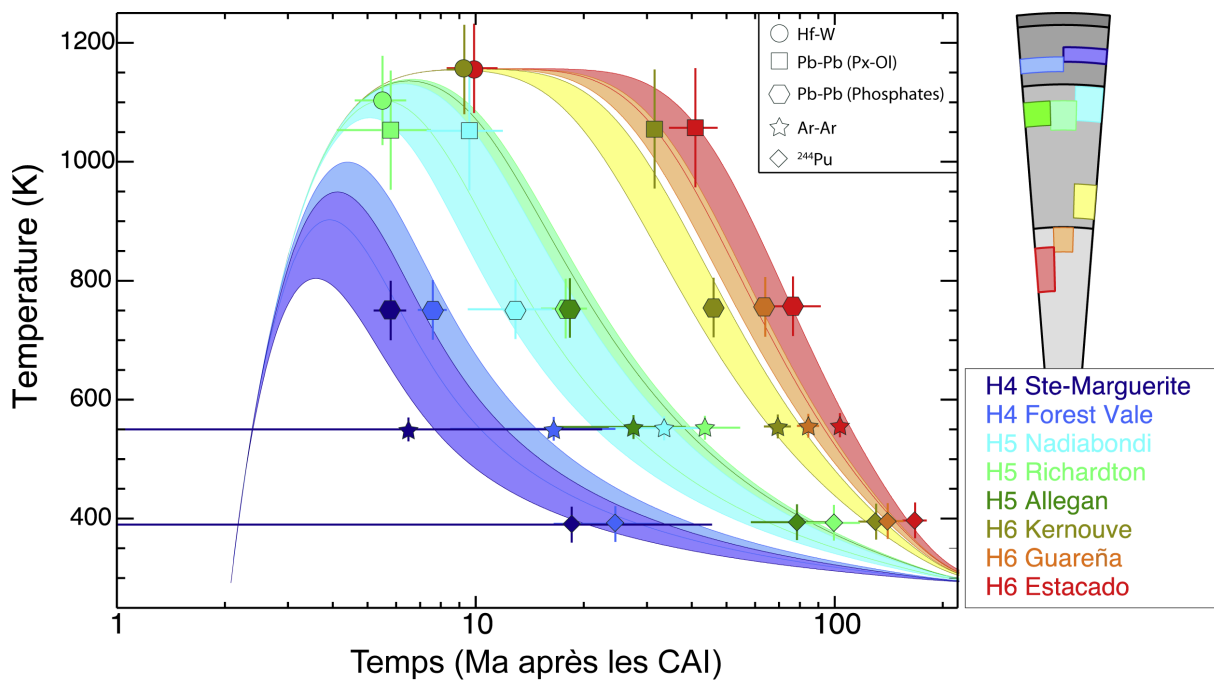


Figure 1.10 : L'un des modèles thermiques proposés pour expliquer les âges mesurés par radiochronométrie dans les chondrites de type H. Modifié d'après Monnereau *et al.* (2013). Durée d'accrétion : 0,001 Myr, rayon du corps : 122 km, date d'accrétion : 2,08 Ma après les CAI. A droite sont reportés la profondeur de chaque échantillon étudié dans le corps.

Dans le cas du métamorphisme thermique, l'échauffement peut devenir suffisant pour dépasser cette température critique. Le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W , qui avait démarré lors du refroidissement initial du corps après sa formation, est alors remis à zéro. Dans ce cas, ce n'est plus l'âge de la ségrégation métal-silicate qui est mesuré, mais celui du métamorphisme. Pour cette raison, dans la suite, nous préférons parler de « dernier équilibre » isotopique entre métal et silicates.

Altération

Humayun *et al.* (2007) décrivent une veine d'altération dans une CAI d'Efremovka (CV3) qui présente de grandes quantités de W, prouvant que le tungstène peut être mobilisé sous forme oxydée, au moins dans les CAIs. Ces concentrations élevées, retrouvées dans des assemblages de phases secondaires opaques, pourraient provenir de l'altération du métal des CAIs. D'après les travaux de Humayun *et al.* (2007), il est possible que les CAI d'Allende, CV altérée, ne soient pas les échantillons idéaux pour déterminer l'initial du système solaire pour le système ^{182}Hf - ^{182}W . Toutefois, les conséquences de l'altération aqueuse sur les systèmes isotopiques sont encore parfois mal connues. Je présenterai dans la partie 1.3 une brève synthèse sur les mécanismes et les marqueurs de l'altération aqueuse dans les météorites. Nous y reviendrons plus en détails dans les chapitres 3 et 4 abordant les effets de l'altération sur le système Hf-W et sur les isotopes stables du W.

1.2.6. Les isotopes stables du W : un nouvel outil géochimique

Si les processus que nous venons de mentionner (métamorphisme, altération) perturbent les signatures isotopiques indépendantes en rééquilibrant les systèmes, ils ont aussi un effet sur le fractionnement des isotopes stables, que l'on sait mesurer en routine pour les isotopes stables traditionnels.

En effet, depuis plusieurs décennies, les isotopes stables sont utilisés pour mieux caractériser les processus auxquels sont soumis les systèmes, qu'ils soient géochimiques, cosmochimiques, ou même biochimiques. Cette utilisation va de l'utilisation de paléothermomètres en climatologie – $\delta^{18}\text{O}^1$, δD , $\delta^{13}\text{C}$ (ex : Emiliani, 1955; Jouzel *et al.*, 1987, 1993, 1996, 2007; Quade *et al.*, 1989; Shackleton et Opdyke, 1973; Urey, 1947) ; à l'étude des réservoirs terrestres – δD , $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$ (ex : Deloule *et al.*, 1991; Harmon et Hoefs, 1995; Javoy et Pineau, 1991; Marty et Dauphas, 2003; Matthey *et al.*, 1994; Sakai *et al.*, 1984), en passant par l'étude des chaînes trophiques –

¹ La notation δ permet de décrire un écart par rapport à la valeur d'un standard isotopique ou d'une valeur de référence. Par exemple, pour l'oxygène, on exprime le $\delta^{18}\text{O}$ comme suit :

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{éch}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000$$

δD , $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, $\delta^{15}N$, $\delta^{34}S$ (ex : Jahren et Kraft, 2008; McConnaughey et McRoy, 1979; Quade *et al.*, 1989; Soto *et al.*, 2013). Plus récemment, de nouveaux systèmes isotopiques, dits « isotopes stables non-traditionnels », ont été étudiés : Li, Mg, Cl, Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Mo (Johnson *et al.*, 2004). Les masses des éléments considérés étant plus élevées que celles des isotopes stables traditionnels, les fractionnements observés sont plus faibles. Ces développements ont notamment été rendus possibles par des améliorations significatives dans la précision et la reproductibilité des instruments de mesure (ICP-MS), ainsi que leur démocratisation dans les laboratoires de géochimie. Ces nouveaux systèmes isotopiques sont appliqués à l'étude de nombreux processus et phénomènes géologiques.

Dans ce travail, nous étudierons le potentiel des isotopes stables du W comme traceurs des mécanismes affectant le système Hf-W, par exemple les phénomènes d'équilibration métal-silicates dans les astéroïdes et les petits corps planétaires, ou encore les phénomènes d'altération aqueuse. Une grande partie du travail présenté dans les chapitres qui suivent est d'ailleurs directement lié aux phénomènes d'altération aqueuse dans les météorites.

1.3. L'altération aqueuse – mécanisme et marqueurs

1.3.1. Altération sur les astéroïdes

Les seules données *in-situ* dont nous disposons aujourd'hui concernant l'altération des astéroïdes sont des données spectrales : elle indiquent que ces astéroïdes, souvent reliés aux chondrites carbonées (ex : Gaffey *et al.*, 1993; Hiroi *et al.*, 2001; Kanno, 2003; Pieters et McFadden, 1994), présentent une certaine quantité de phyllosilicates à leur surface (Vilas et Gaffey, 1989; Vilas, 1993, 1994). L'étude des météorites nous apporte des renseignements complémentaires concernant les interactions fluide-roche sur ces petits corps rocheux.

Toutes les météorites ne présentent pas de traces d'altération, et parmi celles qui ont été altérées, toutes ne le sont pas dans les mêmes conditions ni de façon homogène. Nous nous intéresserons ici plus particulièrement aux chondrites.

Les chondrites sont divisées en 3 sous-groupes : chondrites ordinaires, chondrites carbonées et chondrites à enstatite. Les deux premiers contiennent la majorité des échantillons retrouvés à la surface de la Terre. Le troisième sous-groupe est un peu particulier et ne sera pas développé ici, de même que les chondrites K et R. La classification des chondrites leur attribue un code sous la forme *lettre(s)-chiffres*, dans lequel les lettres renvoient à la famille de chondrite (voir Figure 1.11 et encadré 3) et le chiffre renvoie à leur type pétrographique, c'est-à-dire leur degré d'altération (de 3 pour la moins altérée à 1 pour la plus altérée) ou de métamorphisme (de 3 pour la moins métamorphisée à 7 pour la plus métamorphisée).

3

La classification des météorites

Les météorites sont classées selon un certain nombre de critères : différenciées ou non, degré d'altération ou de métamorphisme, caractéristiques pétrographiques... Il est ainsi possible de proposer une classification simplifiée de ces météorites.

Météorites primitives	Chondrites	Chondrites ordinaires (H, L, LL) Chondrites carbonées (CI, CR, CM, CO, CV, CK, CH) Chondrites à enstatite (EH, EL)
	Achondrites primitives	Ureilites Brachinites Acapulcoites Lodranites Winonaites
	Achondrites	Angrites HED (Howardites, Eucrites, Diogénites) SNC (Météorites martiennes : Shergottites, Nakhilites, Chassignites) Aubrites Lunaires
Météorites différenciées	Météorites de fer	Magmatiques (IC, IIAB, IIC, IID, IIIAB, IIIE, IIIF, IVA, IVB) Non-magmatiques (IAB, IIICD, IIE)
	Fer + Silicates	Pallasites Mésosidérites

Les chondrites sont dites primitives car elles ont une composition chimique similaire à celle de la nébuleuse solaire. Au contraire, les achondrites sont différenciées car leurs corps parent ont subi des événements thermiques ayant entraîné leur différenciation : les roches qui les constituent n'ont plus une composition chondritique. Les achondrites primitives ont des textures et autres caractéristiques de météorites différenciées, mais conservent une composition chimique proche de celle des chondrites.

Introduction

	1	2	3	4	5	6	7
CI	100%						
CM	7%	93%					
CR	1%	97%	2%			1%	
CV		0.5%	99.5%				
CO			100%				
CH			100%				
CK			8%	41%	45%	5%	
L/LL			34%	17%	22%	27%	
H/L			28%	38%	10%	23%	
H			5%	27%	43%	26%	0.1%
LL			6%	6%	53%	35%	0.4%
L			5%	9%	32%	54%	0.1%
K			100%				
R			48%	32%	13%	7%	
EH			76%	16%	4%	3%	1%
EL			19%	14%	5%	61%	1%

Figure 1.11 : Les différents types de chondrites (lignes) en fonction de leur type pétrographique (colonnes). J'ai réalisé cette figure en considérant plus de 37500 chondrite de la base de données de la Meteoritical Society (<http://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php>).

Parmi ces chondrites carbonées il est possible d'observer un certain nombre de minéraux secondaires, souvent les mêmes que ceux formés sur Terre. Ceux-ci sont présentés dans le Tableau 1.1. Les premiers minéraux secondaires (liés à l'altération aqueuse des météorites) qui ont été identifiés sont les argiles de la chondrite CI Orgueil (Pisani, 1864).

De telles variations des produits d'altération observés dans les chondrites suggèrent que les conditions d'altération pouvaient être très variables d'un groupe de chondrites à l'autre. Les paramètres tels que le rapport eau/roche, la température, le pH, la salinité et l'alcalinité du fluide peuvent beaucoup influencer la nature et l'abondance des minéraux secondaires formés, en ayant notamment une influence non négligeable sur les équilibres en solution (constantes de dissolution, constantes de dissociation).

Tableau 1.1 : Marqueurs minéralogiques (minéraux secondaires) de l'altération des chondrites, simplifié d'après Brearley (2006).

Chondrites	CI	CM	CR	CV	CO	Ordinaires
Silicates	Serpentines Saponite	Serpentines Cronstedtite	Serpentines Saponite	Serpentines Saponite Fayalite Hedenbergite Diopside Wollastonite Andradite Kirschsteinite Nepheline Sodalite	Serpentines	Smectites
Carbonates	Calcite Dolomite Breunnerite	Calcite Dolomite				
Sulfates	Gypse Epsomite	Thenardite				
Sulfures	Pyrrhotite	Pyrrhotite Pentlandite	Pyrrhotite Pentlandite	Pyrrhotite Pentlandite		Pyrrhotite Pentlandite
Oxydes	Magnetite Ferrhydrite		Magnetite	Magnetite Ferrhydrite		
Halogénures		Halite Sylvite				
Autres	Soufre natif	Tochilinite				

Parmi les chondrites carbonées, les CR sont celles qui présentent la gamme d'altération la plus importante, allant des CR₃ (les moins altérées) comme SAH 00182, MET 00426 ou QUE 99177 aux CR₁ (les plus altérées) comme GRO 95577 ou MIL 090292. Les moins altérées présentent encore des grains de métal (Fe-Ni) non-oxydé, ou encore du verre (dans les chondres) non-altéré (Brearley, 2006). Mais l'altération peut aller jusqu'à l'oxydation complète des nodules de Fe-Ni, au remplacement du verre des chondres par une mésostase de phyllosilicates, à la formation de magnétites framboïdales, de carbonates, sulfures, serpentines et saponites. C'est cette variabilité qui a motivé en partie le présent travail : une étude menée par Quitté *et al.* (2010) a révélé que la chondrite Renazzo (CR₂) d'une part et les chondrites NWA 721 (CR₂) et NWA 801 (CR₂) d'autre part présentent des âges ^{182}Hf - ^{182}W apparents très différents. En effet, si les âges ^{182}Hf - ^{182}W apparents des chondrites NWA 721 (CR₂) et NWA 801 (CR₂) sont autour de ~5 Ma après les CAIs, l'âge apparent de Renazzo (CR₂) est près de ~40 Ma plus jeune. Cet âge apparent de Renazzo n'est pas en accord avec d'autres données radiochronologiques connues pour cet échantillon. Par exemple, Jilly *et al.* (2013) ont montré que les carbonates de la chondrite de Renazzo se sont formés entre 2 et 10 Ma après les CAIs. Ces carbonates sont issus de l'altération aqueuse sur le corps

parent et ne peuvent donc pas être antérieurs à l'équilibration métal-silicate de Renazzo.

Les auteurs (Quitté *et al.*, 2010) ont proposé que cette perturbation du chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W soit liée à une intense altération subie par Renazzo sur son corps parent. Cette altération est avérée : outre les carbonates mentionnés juste avant, de nombreuses études se sont intéressées aux marqueurs de l'altération de la chondrite Renazzo (CR₂) et des CR en général (Abreu et Brearley, 2008; Brearley, 2006; Ichikawa et Ikeda, 1995; Schrader *et al.*, 2008; Weisberg *et al.*, 1993; Zolensky *et al.*, 1993).

Weisberg *et al.* (1993) ont observé que les chondres de Renazzo n'ont pas ou peu préservé de mésostase vitreuse à cause d'une hydratation intense. Ils ont aussi noté des assemblages minéraux (phyllosilicates et oxydes) typique d'échantillons très altérés. Schrader *et al.* (2008) présentent notamment des assemblages d'oxydes, de sulfures et de phosphates attribués à une altération aqueuse intense à basse température (<200°C). L'altération aqueuse des CR est d'ailleurs reflétée par une diminution de la quantité de fer de la matrice, la formation de magnétite framboïdale et le développement de phyllosilicates (Abreu et Brearley, 2008). D'autres minéraux secondaires ont été observés dans Renazzo et les CR altérées : des micro-grains de sulfures (pentlandite, pyrrhotite) et des saponites et serpentines (Brearley, 2006; Ichikawa et Ikeda, 1995; Zolensky *et al.*, 1993). De plus, en considérant les caractéristiques minéralogiques, pétrographiques et chimiques des chondrites CR, Harju *et al.* (2014) ont proposé de classer Renazzo comme une CR_{2.4} là où la plupart des CR sont classées CR_{2.8}.

Choi *et al.* (2009) et Schrader *et al.* (2011, 2013) ont présenté des étude complètes montrant le lien entre l'altération et la composition isotopique en oxygène (Figure 1.12). Le fluide d'altération pourrait être un matériel riche en isotopes lourds (^{17}O et ^{18}O). Dans le diagramme à trois isotopes de l'oxygène, Renazzo apparaît parmi les météorites dont la signature isotopique est la plus affectée par le fluide, elle serait donc parmi les CR₂ les plus altérées.

Mêmes si toutes les chondrites CV sont classées comme CV₃, ces chondrites présentent des degrés d'altération (et de métamorphisme) divers. Ces chondrites sont

subdivisées en trois sous-groupes : les CV₃ réduites (CV_{3red}), les CV₃ oxydées du groupe d'Allende (CV_{3oxA}) et les CV₃ oxydées du groupe de Bali (CV_{3oxB}), en allant des moins altérées aux plus altérées. Les CV_{3red} sont caractérisées par un rapport Fe_{metal}/Fe_{magnetite} élevé et un rapport matrice/chondres « faible » (0,5-0,6) (Weisberg *et al.*, 2006). A l'opposé, les CV_{3ox} ont un rapport Fe_{metal}/Fe_{magnetite} faible et un rapport matrice/chondres plus élevé (0,6-1,2). De plus, les CV_{3oxB} sont appauvries en ¹⁶O et présentent une importante quantité de phyllosilicates. Leur lithologie se rapproche parfois beaucoup de celle des CV₂ (Zolensky *et al.*, 2008). Cette variabilité, associée à leur abondance dans les collections, fait des CV₃ un matériel de choix pour l'étude des effets de l'altération sur les isotopes du W et le système Hf-W.

1.3.2. Marqueurs géochimiques de l'altération dans les météorites

L'altération en système ouvert d'une chondrite a pour conséquences une modification de la composition chimique de la météorite. C'est dans la matrice que les modifications sont les plus visibles, avec notamment un appauvrissement en éléments les plus solubles. On note par exemple un appauvrissement de la matrice en Ca, des concentrations anormales (trop faibles ou trop élevées) en Na et K (Zolensky *et al.*, 1993).

Riciputi *et al.* (1994) ont montré que les fluides impliqués dans les processus d'altération sur les astéroïdes étaient probablement des fluides de basse température (quelques dizaines de degrés) avec des rapports *élément*/Ca comparables aux saumures terrestres (voir encadré 4). Les solutions en équilibre avec les carbonates, par exemple, étaient très riches en Na, Mg, Fe et Mn. L'étude des équilibres chimiques et des minéraux secondaires des

chondrites altérées (Brearley, 2006) permet d'estimer la température et le rapport eau-roche auxquelles a eu lieu l'altération (Tableau 1.2), mais aussi le fait que ces altérations ont eu lieu à pH élevé (7 à 12) et à fugacité d'oxygène (fO_2) très faible, comme le prouvent l'abondance des sulfures par rapport aux sulfates. En effet, Bourcier

4	Au sens strict, une saumure correspond à une solution présentant plus de 100 g/L d'éléments dissous (Hanor, 1983); pour des raisons de commodité d'écriture, nous utiliserons ce terme dans un sens un peu plus large, pour décrire des solutions riches en éléments dissous, sans nous intéresser aux concentrations absolues.
---	---

et Zolensky (1992) ont montré que pour des températures de 0 à 150°C, la fO_2 de la transition sulfures-sulfates se situe entre 10^{-70} et 10^{-55} bars.

Tableau 1.2 : Température et rapport eau/roche estimés pour différents groupes de chondrites carbonées (Brearley, 2006).

Groupe	T (°C)	Eau/Roche
CI	20°C-150°C	1,1-1,2
CM2	0-80°C	0,3-0,6
CM1	120°C	0,3
CV _{ox,A}	200-300°C	
CV _{ox,B}	50-150°C	0,8-1,1
CO	0-50°C	0,1-0,6
CR	50-150°C	0,4-1,1

Pour les chondrites de type CR, pour lesquelles le degré d'altération variable a été mentionné plus haut, il a été noté une corrélation entre le degré d'altération de l'échantillon et sa signature isotopique en oxygène. En effet, dans un diagramme $\delta^{17}O$ vs. $\delta^{18}O$ (Figure 1.12), les chondrites CR s'alignent le long d'une droite (pente : 0,59 ; Clayton et Mayeda, 1999; Weisberg *et al.*, 1993) ; avec les échantillons les plus altérés qui présentent les signatures isotopiques les plus appauvries en ^{16}O . Cette relation est interprétée comme un mélange entre deux composants : un composant riche en ^{16}O et relativement anhydre, et un composant hydraté pauvre en ^{16}O . Mais l'idée d'une altération par un fluide exogène avec une composition isotopique différente est mise à mal par le fait que les minéraux secondaires (magnétite et phyllosilicates) de Renazzo (CR2) sont fractionnés le long de la TFL (droite de fractionnement terrestre), dépendante de la masse et de pente 0,52 (Clayton et Mayeda, 1977). La signature de ces minéraux secondaires est en accord avec un fractionnement dépendant de la masse induit lors de la formation ou l'équilibration des minéraux. Il est possible d'interpréter cette observation de la façon suivante : les CR ont été altérés dans des proportions variables par un fluide riche en ^{16}O qui impose la signature de la roche totale. Mais après contamination, chaque CR peut avoir évolué en système fermé et les différents minéraux d'une même roche s'équilibrent. Naturellement, leurs signatures isotopiques varient de façon dépendante de la masse par rapport à celle de la roche totale, et s'alignent parallèlement à la TFL.

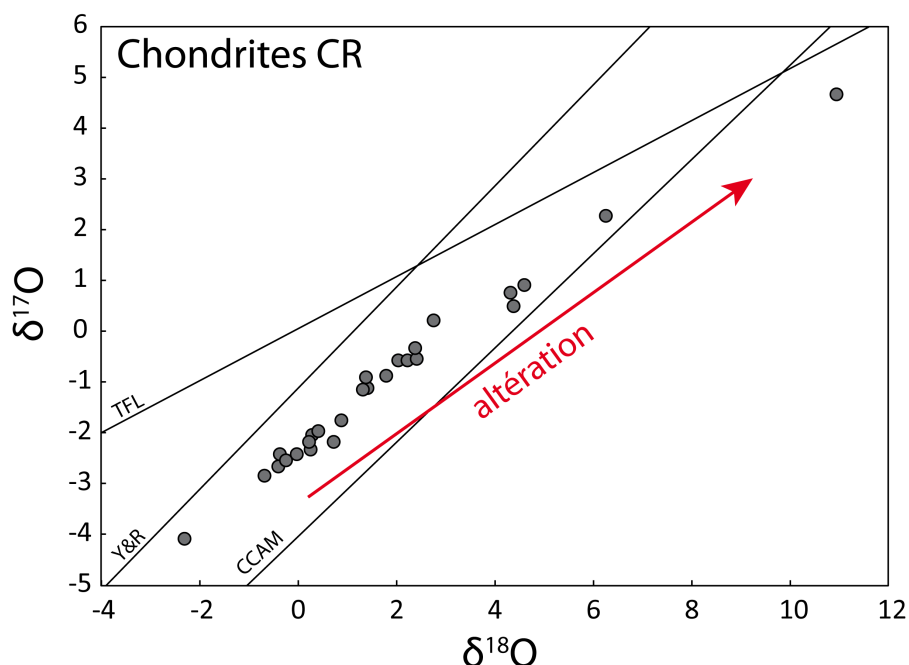


Figure 1.12 : Diagramme à trois isotopes de l'oxygène pour les chondrites CR. Les chondrites CR s'alignent le long d'une droite de pente $\sim 0,59$ qui représente une droite de mélange entre un pôle anhydre et un fluide d'altération. L'altération croissante est notée par une flèche rouge. Les données isotopiques proviennent de la bibliographie (Clayton et Mayeda, 1999; Schrader *et al.*, 2011). TFL : droite de fractionnement terrestre ; cette droite a une pente de 0,52 et correspond au fractionnement dépendant de la masse attendu à partir d'une composition isotopique de référence (par exemple le SMOW, valeur moyenne de l'eau des océans). Y&R correspond à la droite de fractionnement des CAI (Young et Russell, 1998), elle a une pente de 1,0. La droite CCAM (Carbonaceous Chondrites Anhydrous Minerals) est définie par l'analyse de minéraux séparés de chondrites carbonées (Clayton et Mayeda, 1977).

1.3.3. Altération dans les systèmes terrestres

L'altération des météorites est encore mal comprise. En effet, il est relativement difficile de réaliser des travaux expérimentaux directement avec des météorites : celles-ci sont souvent disponibles uniquement en petites quantités (quelques grammes ou quelques dizaines de grammes), elles sont souvent hétérogènes et présentent des minéralogies (silicates, phosphates, sulfures, métal, oxydes, CAI, grains présolaires) et des signatures chimiques et isotopiques (radioactivités à courtes périodes, effets cosmogéniques, anomalies nucléosynthétiques) complexes. Aujourd'hui, c'est en faisant des analogies avec les systèmes terrestres que l'on peut obtenir le plus d'informations sur l'altération qu'ont connue les astéroïdes.

Sur Terre, plusieurs facteurs peuvent influencer ou amplifier l'altération : les propriétés chimiques du fluide, les variations de température (notamment liées à l'influence du climat), la biologie (microfaune, flore). Comme certains de ces facteurs n'ont vraisemblablement pas eu cours sur les astéroïdes, l'étude de systèmes naturels

terrestres déjà altérés nous apportera des informations nécessaires mais pas suffisantes pour une meilleure compréhension des phénomènes astéroïdaux.

Sur les astéroïdes, ce sont essentiellement les paramètres chimiques du fluide qui, avec la température, vont conditionner l'altération. Les difficultés susmentionnées imposent de travailler avec des modèles analogiques (sur des échantillons terrestres) et des simulations numériques (nous utiliserons le logiciel PHREEQC) pour mieux comprendre la signification des observations réalisées sur les météorites.

Une base de notre travail réside dans l'étude réalisée en 1938 par Goldich (1938). A cette époque, il a établi une séquence de dissolution des minéraux (Figure 1.13) d'après des observations de profils d'altération. Selon ses observations, les olivines sont les minéraux qui sont le plus facilement altérés, alors que les micas et quartz sont ceux avec le potentiel d'altération le plus faible.

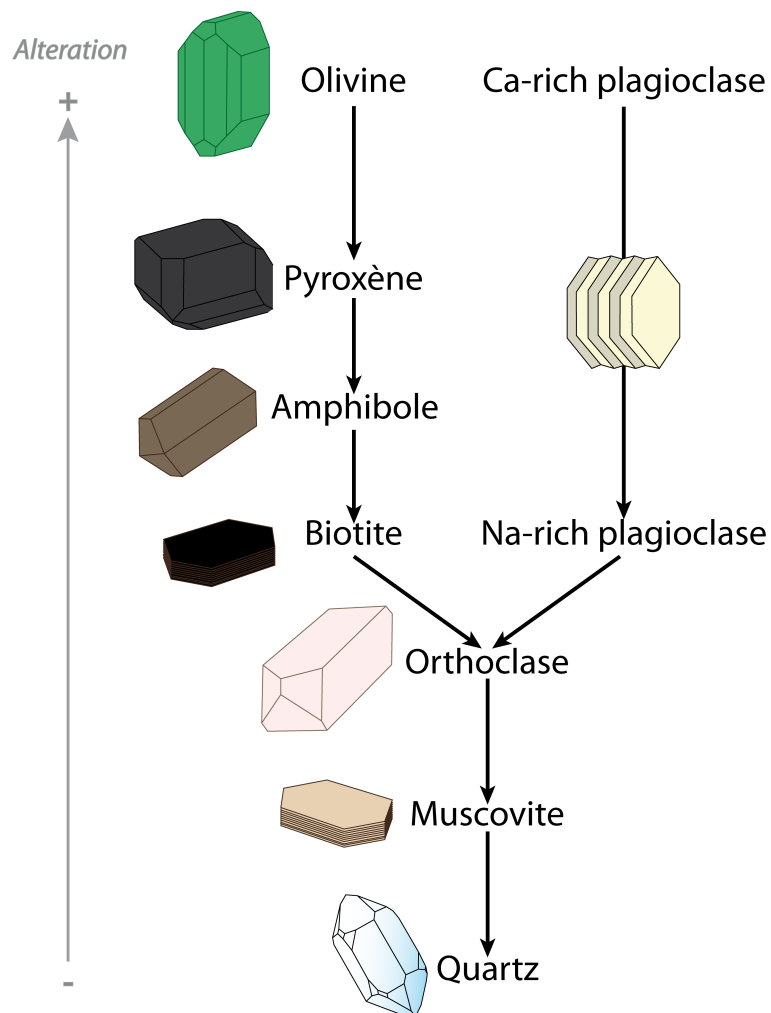


Figure 1.13 : Séquence d'altération des minéraux (Goldich, 1938).

L'altération préférentielle des olivines et des pyroxènes peut s'expliquer par le fait qu'il sont mis en place à haute température (ce sont les premiers cristaux formés dans un magma) et qu'ils sont donc métastables dans des conditions (P, T) de surface.

Aujourd'hui, un certain nombre de marqueurs minéralogiques et géochimiques de l'altération sont connus. Il s'agit par exemple de la présence de minéraux secondaires formés en conditions hydratées, ou encore d'anomalies dans les abondances élémentaires (ex : Ba, Sr) ou les signatures isotopiques par rapport à la roche non altérée. Lorsque le fluide d'altération a une signature isotopique propre très différente de celle de l'échantillon altéré, il est possible de l'identifier. Par exemple lors de l'altération d'un basalte par de l'eau de mer, on observe une modification de l'abondance en Sr dans la roche altérée, ainsi qu'une évolution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vers les valeurs de l'eau de mer (Verma, 1992).

Nous utiliserons des roches basiques et ultrabasiques (comme des basaltes ou des péridotites) comme analogues à la fraction silicatée de certaines météorites (essentiellement les chondrites et les achondrites primitives). En effet, la matrice de nos échantillons de météorites (hors météorites de fer) est très riche en olivines, pyroxènes et plagioclases.

Dans le contexte de l'étude d'échantillons extra-terrestres altéré, mon travail permettra de mieux comprendre les effets de l'altération sur le système Hf-W, et de disposer d'un nouveau traceur de cette altération (les isotopes stables du tungstène), comme nous le verrons au chapitre 3. Ce traceur présente l'avantage d'être directement couplé à un radiochronomètre à courte période (^{182}Hf - ^{182}W), et nous permettra donc d'identifier les perturbations de ce chronomètre par des circulations de fluides et, idéalement, de corriger de ces perturbation les âges ^{182}Hf - ^{182}W mesurés.

Introduction

CHAPITRE II

–

NOUVEAU PROTOCOLE ANALYTIQUE POUR L'ETUDE DES ISOTOPES STABLES DU W

"Mesure la profondeur de l'eau avant de t'y plonger."
Proverbe arabe

Nouveau protocole analytique pour l'étude des isotopes stables du W

2. Nouveau protocole analytique pour l'étude des isotopes stables du W

Au cours de cette thèse, j'ai été amené à développer un nouveau protocole d'extraction du tungstène et une nouvelle méthode d'analyse de cet élément par spectrométrie de masse. En effet, il n'existe qu'une seule publication traitant de l'analyse des isotopes stables du tungstène (Irisawa et Hirata, 2006). Nous avons testé leur protocole analytique, et nous nous sommes heurtés à deux écueils : la séparation n'était pas quantitative (rendement $\ll 100\%$) et un fractionnement résiduel dépendant de la masse induit par cette séparation était observé lors de l'analyse par spectrométrie de masse ICP-MS.

Dans ce chapitre, je présenterai les principes fondamentaux de la spectrométrie de masse et de la chromatographie sur résine échangeuse d'ions, puis je présenterai les développements effectués dans le cadre de cette thèse.

2.1. Principes fondamentaux de la spectrométrie de masse et état de l'art

Les spectromètres de masse utilisés pour ma thèse permettent de mesurer avec précision des concentrations et des rapports isotopiques pour un grand nombre d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Cette technique a l'avantage de mesurer avec une grande précision des concentrations extrêmement faibles (quelques ng. L^{-1} à quelques $\mu\text{g. L}^{-1}$).

La spectrométrie de masse utilisée en analyses élémentaires et isotopiques se fait par ionisation de l'échantillon préalablement dissout et minéralisé dans un mélange d'acides. L'ionisation se fait dans la source du spectromètre de masse (MS), à partir d'un échantillon liquide (ICP-MS) ou solide (TIMS). Il est ensuite extrait de la source et accéléré pour être envoyé dans un tube de vol, ou analyseur, où les différents isotopes seront séparés selon leurs masses respectives, en fonction de leur rapport m/q (masse/charge). En fin de trajet, les abondances de chaque isotope sont comptées dans des collecteurs (cages de Faraday ou compteurs d'ions).

2.1.1. Différents types de fractionnement isotopique

La difficulté de l'analyse des isotopes du tungstène réside principalement dans le fait qu'il n'existe non pas une mais plusieurs sources de fractionnement isotopiques. Leurs effets peuvent être organisés selon deux grands groupes : les effets dépendants de la masse et les effets indépendants de la masse.

Les effets dépendants de la masse

Ces effets sont nommés ainsi car l'intensité de l'effet est proportionnelle à la différence de masse ΔM entre les isotopes considérés. Dans le cas du tungstène, cela signifie par exemple que le rapport $^{184}\text{W}/^{183}\text{W}$ ($\Delta M = 1$) sera trois fois moins fractionné que le rapport $^{186}\text{W}/^{183}\text{W}$ ($\Delta M = 3$).

En géochimie, nous considérons que ces effets dépendants de la masse peuvent être classés en trois groupes :

- le fractionnement naturel : c'est la signature propre à l'échantillon, celle que l'on cherche à mesurer ;
- le fractionnement associé à la chromatographie : la spéciation et les phénomènes d'adsorption sur la résine échangeuse d'ions peuvent engendrer des fractionnement isotopiques lors de la procédure de séparation de l'élément à analyser. Cet effet est indésirable. C'est pourquoi il sera nécessaire d'obtenir un rendement de 100% lors de la procédure de séparation, ou d'utiliser un spike (un traceur) de composition isotopique connue ;
- le fractionnement (ou biais en masse) instrumental : c'est le fractionnement isotopique induit par l'instrument lui-même. Dans le cas d'une analyse MC-ICPMS, le fractionnement instrumental est essentiellement lié à la zonation isotopique dans le plasma au moment de l'ionisation, et au fait que les cônes de l'interface d'extraction n'échantillonnent que le cœur du plasma.

Les effets dépendants de la masse peuvent être corrigés en suivant une loi linéaire ou une loi exponentielle, en fonction de l'intensité du biais en masse instrumental. Ces lois relient le rapport isotopique mesuré $R_{\text{mesuré}}$ au rapport isotopique vrai R_{vrai} .

La loi linéaire permet est décrite comme suit :

$$\left(\frac{{}^cZ}{{}^dZ}\right)_{mesuré} = \left(\frac{{}^cZ}{{}^dZ}\right)_{vrai} (1 + B (M_c - M_d))$$

Où Z est l'élément chimique analysé, M_c et M_d sont les masses des isotopes cZ et dZ , et B est le biais en masse exprimé par unité de masse atomique.

La loi exponentielle permet une correction plus fine des rapports isotopiques mesurés. Nous utilisons aujourd'hui un modèle amélioré de la loi exponentielle (Russell *et al.*, 1978) :

$$\left(\frac{{}^cZ}{{}^dZ}\right)_{mesuré} = \left(\frac{{}^cZ}{{}^dZ}\right)_{vrai} \left(\frac{M_c}{M_d}\right)^\beta$$

β est le facteur de fractionnement de la loi exponentielle. Dans le cas des analyses isotopiques du W réalisées jusqu'à présent, celui-ci est mesuré à partir des isotopes ${}^{186}\text{W}$ et ${}^{184}\text{W}$ ou ${}^{186}\text{W}$ et ${}^{183}\text{W}$.

Le facteur de fractionnement se calcule comme suit à partir de l'élément Z de composition isotopique $\frac{{}^cZ}{{}^dZ}$ connue et des masses M_c et M_d des isotopes cZ et dZ :

$$\beta = \frac{\ln \left(\frac{\left(\frac{{}^cZ}{{}^dZ}\right)_{vrai}}{\left(\frac{{}^cZ}{{}^dZ}\right)_{mesuré}} \right)}{\ln \left(\frac{M_c}{M_d} \right)}$$

Appliqué au W, cela devient :

$$\beta = \frac{\ln \left(\frac{\left(\frac{{}^{186}\text{W}}{{}^{184}\text{W}}\right)_{vrai}}{\left(\frac{{}^{186}\text{W}}{{}^{184}\text{W}}\right)_{mesuré}} \right)}{\ln \left(\frac{185,95438}{183,95095} \right)}$$

Les effets indépendants de la masse

La plupart de ces effets ont déjà été présentés dans le chapitre d'introduction. Ces effets peuvent être observés après avoir corrigé tout fractionnement dépendant de la masse (naturel et instrumental). Il s'agit d'effets qui :

- affectent sélectivement un isotope. C'est le cas de la désintégration radioactive du ^{182}Hf en ^{182}W . Cette déviation par rapport au fractionnement indépendant de la masse est classiquement utilisée pour les études de radiochronologie ;
- affectent tous les isotopes de façon différente :
 - effets cosmogéniques ;
 - effets nucléosynthétiques ;
 - effets du nombre de nucléons (pair-impair) lors des réactions chimiques (ex : Schauble, 2008).

Dans ce chapitre et le chapitre qui suit, nous nous intéresserons au fractionnement dépendant de la masse naturel, il sera donc nécessaire de corriger le biais instrumental. Au contraire, dans le dernier chapitre, nous nous intéresserons aux effets indépendants de la masse. Nous corrigerons alors indifféremment tous les fractionnements dépendants de la masse (instrumental et naturel).

Afin de mieux comprendre comment nous mesurons les fractionnements isotopiques et comment est induit le fractionnement instrumental, nous détaillerons le fonctionnement d'un spectromètre de masse (MC-ICPMS et TIMS) dans les paragraphes suivants.

2.1.2. Sources et ionisation

C'est dans la source qu'a lieu l'ionisation des éléments à analyser. Les ions monoatomiques formés dans la plupart des analyses par spectrométrie de masse sont ionisés une fois (ex : W^+). Je présente ici les deux types de sources utilisées dans le cadre de mon travail (celles du TIMS et du MC-ICPMS).

Le TIMS

La source du TIMS (Thermal Ionisation Mass Spectrometer – spectromètre de masse à ionisation thermique) consiste en un dépôt solide de l'élément purifié à analyser sur un filament métallique. Le filament est chauffé par effet Joule, ce qui entraîne l'évaporation puis l'ionisation de l'élément d'intérêt. Chaque élément possède une température d'ionisation différente. Le tungstène est un cas particulier puisque l'on fonctionne en N-TIMS, c'est-à-dire que les ions extraits sont des ions négatifs WO_3^- . La température d'ionisation optimale est située entre 1280 et 1300°C.

Le MC-ICPMS

La source du MC-ICPMS (Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer – spectromètre de masse à source plasma) est une torche à plasma. Un gaz (typiquement de l'argon) circule dans une torche en quartz et est ionisé par un champ magnétique généré par une bobine d'induction. La torche est refroidie par un autre flux d'argon qui circule autour de ce plasma. L'échantillon est injecté au cœur de ce plasma sous forme d'un aérosol. Le plasma vaporise les gouttes d'aérosol par échauffement et les analytes qu'elles contiennent passent à l'état gazeux et monoatomique sous l'effet de la température (6 000 à 10 000 °C). Très rapidement, les collisions des analytes avec les électrons issus de l'argon et les ions d'argon entraînent l'ionisation des premiers (Thomas, 2001).

Après avoir été ionisés, les analytes sont extraits de la source au niveau de l'interface. Celle-ci permet de passer de la source dont la pression est élevée : pression atmosphérique (1 bar) à un vide poussé dans le tube de vol (10^{-9} bar). C'est au niveau de cette interface que les ions sont accélérés par un champ électrique, à l'entrée dans l'analyseur.

2.1.3. De la source aux collecteurs – séparation en masse

Dans l'analyseur, la pression est extrêmement faible (vide poussé) de façon à garantir un libre parcours moyen des ions suffisant pour que le nombre de collisions reste faible. Le faisceau d'ions est ensuite divisé en plusieurs faisceaux mono-isotopiques en traversant un secteur magnétique (Figure 2.1). En effet, les différents

isotopes possèdent des masses différentes et leurs trajectoires présentent donc des rayons de courbure différents dans le champ magnétique, en fonction du rapport masse/charge des isotopes ionisés.

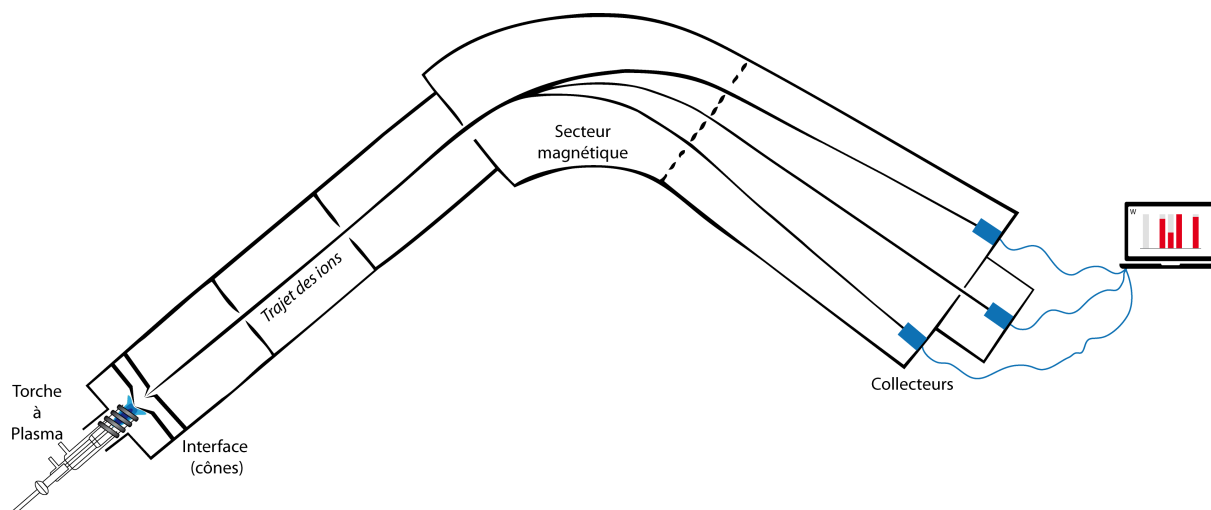


Figure 2.1 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un MC-ICPMS.

Le rayon de courbure d'un ion dans le secteur magnétique s'exprime comme suit :

$$R^2 = \frac{2V}{B^2} \frac{m}{q}$$

Dans cette équation, R est le rayon de courbure, V est la tension d'accélération, B est l'intensité du champ magnétique, m est la masse de l'ion et q est sa charge.

En sortie du secteur magnétique, il est ainsi possible de compter indépendamment les abondances de chaque isotope, à l'aide de cages de Faraday ou de compteurs d'ions.

2.1.4. Interférences isobares

Certaines masses sont communes à plusieurs isotopes et, lors de la séparation en fonction du rapport masse sur charge, ceux-ci ne sont pas séparés. C'est par exemple le cas du ^{186}W ($m=185.95436$) et du ^{186}Os ($m=185.95384$). Ils sont donc détectés simultanément par les collecteurs. Les isotopes interférents, tels que le ^{186}Os sur le ^{186}W sont nommés interférences isobares.

Il est nécessaire de corriger les rapports isotopiques mesurés de ces interférences isobares. Pour cela, un autre isotope de l'élément interférent, qui ne partage pas sa masse avec un autre élément, est mesuré. Le rapport d'abondances terrestres est

ensuite utilisé pour calculer l'abondance de l'isotope interférent. Dans le cas de la masse 186 ($^{186}\text{Os} + ^{186}\text{W}$), il est par exemple possible de mesurer la masse 188 (^{188}Os seul) puis d'effectuer le calcul suivant :

$$\langle ^{186}\text{W} \rangle_{\text{corrigé}} = \langle ^{186}\text{W} + ^{186}\text{Os} \rangle_{\text{mesuré}} - \langle ^{188}\text{Os} \rangle_{\text{mesuré}} \left(\frac{x_{^{186}\text{Os}}}{x_{^{188}\text{Os}}} \right)$$

avec $x_{^{186}\text{Os}}$ et $x_{^{188}\text{Os}}$ les fractions molaires des isotopes ^{186}Os et ^{188}Os , respectivement, $\langle ^{186}\text{W} + ^{186}\text{Os} \rangle_{\text{mesuré}}$ et $\langle ^{188}\text{Os} \rangle_{\text{mesuré}}$ les signaux mesurés sur les masses 186 et 188, et $\langle ^{186}\text{W} \rangle_{\text{corrigé}}$ le signal déduit pour le ^{186}W seul, corrigé de l'interférence isobare.

Toutefois, ces corrections se font au premier ordre et ne sont pas suffisamment précises pour des interférences importantes. Il est donc indispensable de réduire au maximum ces interférences par une étape de purification préalable (chromatographie sur résine échangeuse d'ions).

2.1.5. Correction du fractionnement instrumental

Il est nécessaire de corriger les rapports isotopiques mesurés du fractionnement instrumental (dépendant de la masse). Une méthode utilisée pour s'affranchir de ce fractionnement du MC-ICPMS est le *standard-sample bracketing*. La méthode de *standard-sample bracketing* consiste à mesurer alternativement des standards et des échantillons dans les mêmes conditions, et à normaliser les résultats obtenus sur les échantillons grâce à ceux des standards.

Cette méthode permet de mesurer des écarts par rapport au standard en comparant directement un échantillon avec les standards mesurés juste avant et juste après.

Ces écarts sont exprimés avec la notation δ :

$$\delta = \left(\frac{R_{ech}}{(R_{std-1}, R_{std+1})} - 1 \right) \times 1000$$

où R représente un rapport isotopique.

Une telle correction ne peut pas être effectuée en TIMS car les analyses sont beaucoup plus longue (quelques heures contre quelques minutes) ; la dérive du fractionnement instrumental ne peut donc plus être considéré comme linéaire entre le début et la fin de l'analyse d'un échantillon.

Des effets de matrice peuvent aussi générer des fractionnements isotopiques dans l'instrument, mais qui ne sont pas ou peu reproductibles d'une mesure à la suivante. Pour s'affranchir des effets de matrice, deux possibilités existent.

La première consiste à doper l'échantillon, après purification sur résine échangeuse d'ions, avec un élément X dont les masses sont proches de l'élément d'intérêt Z, mais n'interférant pas avec ce dernier (ex : Maréchal *et al.*, 1999). Les fractionnements dépendants de la masse liés à des effets de matrice sont alors corrigés en utilisant la loi exponentielle :

$$\left(\frac{{}^aZ}{{}^bZ}\right)_{vrai} = \left(\frac{{}^aZ}{{}^bZ}\right)_{mesuré} \times \left(\frac{M_a}{M_b}\right)^{\beta_x}$$

avec aZ et bZ les isotopes de l'élément Z et M_a et M_b les masses molaires atomiques de ces isotopes. β est le facteur de fractionnement en masse de la loi exponentielle.

Une seule étude mentionne une telle normalisation pour d'étudier les isotopes stables du tungstène, en utilisant les isotopes du Re (Irisawa et Hirata, 2006). L'analyse des isotopes stables du tungstène étant au cœur de notre étude, nous reviendrons plus en détail sur cette correction ultérieurement.

Il est à noter que la grande majorité des mesures effectuées jusqu'à présent se font dans le cadre d'études de radiochronologie ou d'anomalies nucléosynthétiques. Les rapports isotopiques sont alors normalisés non seulement aux standards (NIST 3163) par le biais du *bracketing*, mais aussi en interne. Cette normalisation interne a pour objectif de supprimer tous les fractionnements dépendant de la masse, qu'ils soient naturels ou générés lors de la chromatographie sur résine ou encore lors de l'analyse ICP-MS. La normalisation interne s'effectue en calculant d'abord le facteur de

fractionnement en masse directement sur un couple d'isotopes du tungstène (par exemple ^{184}W et $^{186}\text{W} \rightarrow \beta_{W_{64}}$).

Des rapports isotopiques corrigés de tout fractionnement dépendant de la masse sont alors calculés (pour les standards comme pour les échantillons) :

$$\left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{corr}} = \left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{mesuré}} \times \left(\frac{181,94820}{183,95093}\right)^{\beta_{W_{64}}}$$

Enfin, les déviations par rapport au standard sont exprimées en notation ε :

$$\varepsilon_{^{182}\text{W}} = \left(\frac{\left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{corr}}}{\left(\left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{std-1}}, \left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{std+1}}\right)} - 1 \right) \times 1000$$

La seconde possibilité consiste à doper l'échantillon avec un spike (un traceur) avant purification sur résine échangeuse d'ions. Cela permet de s'affranchir avec précision des fractionnements dépendants de la masse liés à la fois à la purification (extraction non-quantitative) et aux effets de matrice. Cette technique n'a pas été utilisée dans le cadre de notre étude et ne sera donc pas développée ici.

2.2. *Principes de la chromatographie sur résine échangeuse d'ions*

La chromatographie sur résine échangeuse d'ions est une technique de chimie analytique qui permet la séparation d'espèces ioniques à travers une colonne remplie de résine. Cette résine, un polymère ionique insoluble dans l'eau, se présente sous forme de petites billes avec en surface de nombreux sites d'échanges d'ions. Il s'agit de groupes fonctionnels chargés rattachés au polymère, tels que des groupes acides sulfoniques (résine échangeuse de cations) ou des trialkylamines (résines échangeuses d'anions).

Les résines échangeuses d'anions peuvent échanger des ions chargés négativement avec l'éluant ; au contraire, les résines échangeuses de cations échangent des ions positifs. En fonction des éléments d'intérêt à séparer et de leur réactivité en solution, l'une ou l'autre résine sera favorisée. L'échange d'ions est une réaction chimique

réversible, et une constante d'équilibre lui est donc associé : le coefficient de partage. Ce dernier se définit comme suit (en considérant ici que l'activité de l'ion est égale à sa concentration) :

$$K_d = \frac{\text{qté d'élément dans la résine (g)}}{\text{qté de résine sèche (g)}} / \text{conc. de l'élément en solution (g/g)}$$

Plus le coefficient de partage est élevé, et mieux l'ion sera retenu sur la résine.

Selon Mayer et Tompkins (1947) il est possible, à partir de son coefficient de partage, de connaître le volume d'éluant nécessaire pour éluer un élément retenu par la résine :

$$V = K_d \cdot m + V_d$$

V est le volume correspondant au pic d'élution (concentration maximale de l'ion élué), m désigne la masse de résine (sèche) chargée dans la colonne chromatographique, et V_d est le volume mort de la colonne (volume de l'espace entre les billes de résine).

La chromatographie sur résine échangeuse d'ions permet donc de séparer les différents ions en fonction de leurs coefficients de partage. Le pouvoir de séparation de deux éléments A et B par une résine donnée avec un éluant donné est exprimé grâce au facteur de séparation α :

$$\alpha_A^B = K_d^B / K_d^A$$

Pour une séparation efficace des éléments A et B, α_A^B doit être très grand ou très proche de zéro. Plus α_A^B est différent de un et plus la colonne de résine peut être courte.

Notons ici que le volume de résine dépend de la quantité de matière à charger sur la colonne. En effet, la résine a une capacité d'adsorption maximale et, pour ne pas la saturer, il est généralement admis qu'il ne faut pas charger plus de 25 à 30% de la

capacité. Pour la résine BioRad AG1-X8 utilisée dans cette étude, la capacité de la résine est de 1,2 meq/mL.

2.3. Développement MC-ICPMS pour l'analyse du fractionnement dépendant de la masse du W

L'un des objets de cette étude est de pouvoir étudier les fractionnements dépendants de la masse du tungstène. J'ai donc mis au point un mode opératoire pour obtenir des données de haute précision, fiables et reproductibles.

Pour ce faire, je me suis inspiré des rares travaux existants (Irisawa et Hirata, 2006), qui représentent à ce jour l'unique tentative d'analyse par MC-ICPMS des isotopes stables du tungstène.

2.3.1. Protocole

Nous avons développé un protocole de mesure des isotopes stables du tungstène par spectrométrie de masse à torche plasma et multicollection (MC-ICPMS) en tirant profit des performances du nouveau Neptune Plus (Thermo Scientific®) au LGLTPE de l'ENS de Lyon. L'instrument, équipé de « Jet Cones » et d'un système de désolvatation Aridus (Cetac), permet d'obtenir une sensibilité de 300 à 400 volts/ppm, contre 20 volts/ppm pour le MC-ICPMS Nu500-HR (Nu Instrument®) utilisé auparavant à l'ENS de Lyon et dans l'étude de Irisawa et Hirata (2006).

Nous avons analysé les échantillons selon la procédure de *standard-sample bracketing*, dans laquelle des standards sont intercalés entre chaque échantillon. Les concentrations typiques en W lors de l'analyse variaient de 10 à 20 ppb. La reproductibilité typique observée sur l'instrument (calculée pour 10 à 30 standards NIST SRM 3163 lors d'une session de mesures) est de l'ordre de 60 ppm pour le rapport isotopique $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ et de l'ordre de 50 ppm pour le rapport $^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$.

D'après Qin *et al.* (2008b), une différence significative entre les concentrations des échantillons et celle du standard peut engendrer des artefacts de mesure et fausser les valeurs renvoyées par l'instrument. Si cela est vrai pour l'étude des variations isotopiques indépendantes de la masse, il est très probable que le même problème apparaisse lors de l'étude des variations dépendantes de la masse. En conséquence,

nous avons fait en sorte que la concentration du standard et celle des échantillons soient similaires à 5 % près.

Les échantillons sont typiquement analysés de 2 à 5 fois, chaque analyse correspondant à deux blocs de 15 à 20 mesures, de façon à ce que les résultats obtenus soient statistiquement significatifs. De plus, pour chaque analyse, nous mesurons les rapports isotopiques $^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$, $^{184}\text{W}/^{183}\text{W}$, $^{186}\text{W}/^{183}\text{W}$, $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ et $^{186}\text{W}/^{184}\text{W}$. Notons que le ^{180}W n'est pas mesuré. Celui-ci ne présente pas un intérêt majeur pour l'étude du fractionnement dépendant de la masse ; de plus, il est très peu abondant (moins de 0.12 % du W total) et il existe une interférence isobare avec le ^{180}Hf et le ^{180}Ta ; enfin, le ^{180}W étant issu du processus nucléosynthétique p , il est souvent affecté par d'importantes anomalies nucléosynthétiques dans les échantillons extra-terrestres (ex : Schulz *et al.*, 2013). Dans ce qui suit, les fractionnements dépendants de la masse seront reportés par unité de masse atomique. Cela signifie que le fractionnement est rapporté à la différence de masse entre les deux isotopes qui composent le rapport isotopique. Le fractionnement par unité de masse atomique ($\delta \cdot \text{amu}^{-1}$) est calculé à partir du fractionnement isotopique δ comme suit :

$$\frac{\delta \text{ } ^i\text{W}}{\Delta M} = \frac{\delta \left(\frac{^i\text{W}}{^{184}\text{W}} \right)}{(i - 184)}$$

où i vaut 182, 183 ou 186.

2.3.2. Choix du standard interne

De façon à obtenir des données précises à la fois en ce qui concerne le fractionnement des isotopes stables et les fractionnement non-dépendants de la masse (désintégration du ^{182}Hf en ^{182}W , anomalies nucléosynthétiques), nous avons choisi de ne pas utiliser la méthode du double spike, mais plutôt celle du standard interne. Cette méthode (standard interne) consiste à doper la solution de W à analyser (standard et échantillons) avec une concentration connue d'un autre élément de masse proche, et dont on connaît la composition isotopique. Cet autre élément est ensuite utilisé pour évaluer le fractionnement dépendant de la masse induit par l'instrument et permet donc de le corriger.

Il existe deux possibilités pour doper notre solution de W avec un élément de masse proche : l'hafnium (Hf) et le rhénium (Re) (Figure 2.2). Irisawa et Hirata (2006) ont utilisé le Re, mais ne précisent pas pourquoi ils ont écarté (ou n'ont pas étudié) l'Hf.

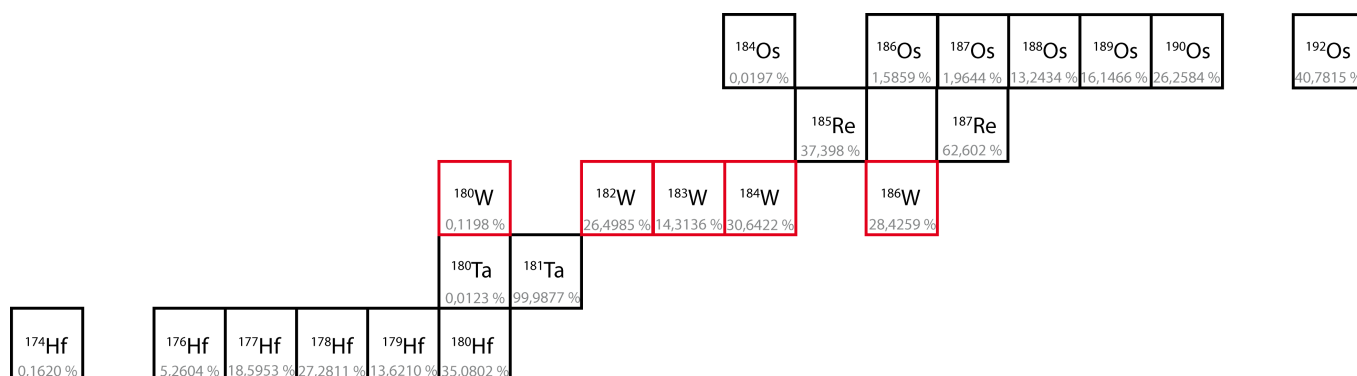


Figure 2.2 : Les isotopes des éléments Hf, Ta, W, Re et Os.

Comme nous avons choisi de ne pas mesurer le ¹⁸⁰W, il n'y a pas de problème préalable à l'utilisation de l'un ou l'autre élément pour doper nos solutions. En conséquence, nous avons dopé deux séries de solutions standard avec la même quantité de Re ou d'Hf (Hf/W ou Re/W = 1). Les deux solutions ont été analysées durant la même session d'analyse, en optimisant la position des cages de Faraday et les réglages de l'appareil à chaque fois. Nous avons ainsi pu voir qu'avec la configuration de l'instrument que nous utilisons, les analyses effectuées sur les échantillons dopés à l'Hf (corrigées avec le rapport $^{178}\text{Hf}/^{179}\text{Hf} = 2,00287$) présentaient une reproductibilité interne de 0.04 à 0.08 δ alors que celles effectuées sur les échantillons dopés au Re (corrigées avec le rapport $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re} = 0,59739$) présentaient une reproductibilité interne variant de 0.10 à 0.20 δ . Nous en concluons que, sur cet instrument, l'analyse isotopique du Re est un peu moins reproductible que celle de l'Hf. En conséquence, nous avons donc décidé de développer et d'optimiser la méthode d'analyse des isotopes stables du W à partir d'un dopage à l'Hf.

La configuration de l'instrument que nous avons retenue est la suivante : sept collecteurs (cages de Faraday) permettent d'analyser simultanément deux isotopes de l'Hf, les quatre isotopes majeurs du W, et un isotope de l'Os (pour corriger des éventuelles interférences isobares sur les masses 184 et 186). Celle-ci est synthétisée dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Configuration des cages de faraday pour l'analyse des isotopes stables du W. Les interférences isobares ont été reportées.

Cup	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
Mass	178	179	-	182	183	184	186	188	-
Element	Hf	Hf	-	W	W	W + Os	W + Os	Os	-

2.3.3. Correction du biais en masse instrumental

Le fractionnement instrumental dépendant de la masse associé à l'analyse par MC-ICPMS n'est pas négligeable. De plus il peut être variable dans le temps à cause d'instabilités dans la chambre de nébulisation ou dans le plasma, de variations dans les flux de gaz du système de désolvatation, ou d'effets de matrices. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que ce fractionnement pouvait être corrigé en dopant la solution à analyser avec un élément de composition isotopique connue et en évaluant le fractionnement de ce dernier (Hf dans notre cas).

La correction que nous avons utilisée fait intervenir une loi exponentielle :

$$\left(\frac{iW}{jW}\right)_{\text{corrigé}} = \left(\frac{iW}{jW}\right)_{\text{mesuré}} \left(\frac{i}{j}\right)^{\beta_{Hf}}$$

où iW et jW sont deux isotopes du W, de masses atomiques respectives i et j .

β_{Hf} représente le facteur de fractionnement instrumental calculé pour le rapport $^{178}\text{Hf}/^{179}\text{Hf}$, et varie de façon similaire à ceux du W. Ce facteur est calculé de la façon suivante :

$$\beta_{Hf} = \frac{\ln\left(\frac{\left(\frac{^{178}\text{Hf}}{^{179}\text{Hf}}\right)_{\text{théorique}}}{\left(\frac{^{178}\text{Hf}}{^{179}\text{Hf}}\right)_{\text{mesuré}}}\right)}{\ln\left(\frac{177.94371}{178.94583}\right)}$$

La solution de Hf que nous avons utilisée était un standard élémentaire Alfa Aesar® à laquelle nous avons affecté la valeur $\left(\frac{^{178}\text{Hf}}{^{179}\text{Hf}}\right)_{\text{théorique}} = 2.00287$ (Rosman et Taylor, 1998) ; celle-ci correspond au rapport d'abondances terrestre. La valeur attribuée au rapport a en réalité peu d'importance et ne joue pas sur la correction.

Comme je l'ai mentionné au paragraphe précédent pour le W, il est important que les échantillons et le standard ne présentent pas de variations importantes en termes de concentration de l'Hf. Par contre, je n'ai pas noté de différence majeure entre des solutions présentant un rapport Hf/W de 0,5 ou de 1, que ce soit en termes de précision ou de reproductibilité (tant que les isotopes de l'Hf présentaient un signal suffisant pour pouvoir être mesurés de façon précise). J'ai donc décidé de fixer le rapport Hf/W à 1, de façon à avoir un signal suffisant pour analyser les isotopes de l'Hf.

Après avoir corrigé les rapports isotopiques mesurés de ce fractionnement instrumental, il faut exprimer les fractionnements dépendants de la masse naturels par rapport à une référence commune. Le standard NIST 3163 est le seul standard international reconnu pour l'analyse isotopique du W, les variations isotopiques seront donc exprimées par rapport à ce standard. Les signatures isotopiques des échantillons sont exprimées comme des déviations par rapport aux rapports isotopiques du standard.

Il a été proposé par Irisawa et Hirata (2006) d'utiliser la notation ϵ pour exprimer les variations isotopiques dépendantes de la masse, mais cette notation est déjà employée pour les variations indépendantes de la masse (anomalies nucléosynthétiques, cosmogéniques, désintégration radioactive du ^{182}Hf en ^{182}W). J'ai donc choisi de conserver la notation δ utilisée pour exprimer le fractionnement dépendant de la masse dans de nombreux systèmes isotopiques, malgré les faibles variations observées pour le fractionnement des isotopes du W, souvent plus faibles que 1δ .

En conséquence, le fractionnement isotopique de l'échantillon est calculé par rapport à la moyenne des valeurs des standards mesurés avant et après lors de l'analyse par standard-sample bracketing. Il est exprimé comme suit :

$$\delta^i W = 1000. \left(\frac{\left(\frac{i_W}{^{184}W} \right)^{ech}}{\left(\frac{i_W}{^{184}W} \right)^{std}} - 1 \right)$$

$\left(\frac{i_W}{^{184}W}\right)^{ech}$ représente le rapport isotopique de l'échantillon corrigé du biais en masse instrumental et $\left(\frac{i_W}{^{184}W}\right)^{std}$ est la moyenne des rapports isotopiques des standards précédant et suivant l'échantillon lors de l'analyse, eux aussi corrigés du biais en masse instrumental.

2.3.4. Evaluation de la qualité de la mesure

Justesse, précision, incertitude, reproductibilité et sensibilité sont autant d'indicateur de la qualité d'une mesure.

Ecart type et erreur standard

La première préoccupation des géochimistes et des cosmochimistes est la notion de précision, couplée à celle d'incertitude. Les deux notions sont indissociables. L'incertitude est une représentation de l'intervalle des valeurs possibles pour le résultat obtenu. Cette incertitude peut s'exprimer de façon relative (en % de la valeur mesurée) ou absolue, sans que son sens en soit altéré. Par contre, la façon dont elle est calculée peut faire varier la valeur affichée de façon importante. Nous distinguerons dans ce qui suit 'l'écart type' (SD ou σ) et 'l'erreur standard (SE).

L'écart type d'une mesure représente la dispersion des données mesurées. Elle se calcule simplement comme suit :

$$\sigma = \sqrt{\overline{x^2} - \bar{x}^2}$$

Avec \bar{x} la moyenne des valeurs prises par la variable x .

Lorsqu'une donnée numérique est représentée avec une incertitude de 1σ et en considérant que la distribution est une gaussienne centrée autour de la valeur vraie, cela signifie que 68,3% des points analysés tombent dans l'intervalle couvert par la barre d'erreur. En représentant l'incertitude à 2σ , le nombre de données dans cet intervalle est de 95,4%.

L'erreur standard de la moyenne représente l'incertitude sur l'estimation d'un paramètre. Elle est donc représentative de la précision de l'estimation obtenue, et est

assimilée à un intervalle de confiance. Elle tient compte de l'écart type et de la taille de la population de données étudiée. Elle se calcule comme suit :

$$SE = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Avec n le nombre de données utilisées dans le calcul statistique. Plus le nombre de mesure est grand, et plus SE sera petit (et donc plus la valeur vraie sera connue avec précision).

Exemple : pour construire la Figure 2.3, nous avons tiré aléatoirement une série de 200 réels entre 0 et 1, dans le cas 1 de façon équiprobable, et dans le cas 2 de façon aléatoire selon une loi normale de moyenne 0,5 et d'écart type 0,3. Nous avons ensuite calculé la moyenne, l'écart type, et l'erreur standard associées pour des sous-tirages avec une population n variant de 2 à 200.

Nous voyons ici que l'écart type converge vers une valeur de $\pm 0,5$ alors que l'erreur standard converge vers une valeur proche de 0. De plus, l'erreur standard converge beaucoup plus vite que l'écart-type. Cette figure montre bien que l'erreur standard est une représentation de la fiabilité de la moyenne obtenue, et non pas une représentation de la dispersion des points autour d'une valeur moyenne. En conséquence, pour représenter la qualité des données analysées, il faudra préférer l'écart type (et l'on précisera le nombre de tirages ou de mesures effectuées), alors que pour représenter la fiabilité de la valeur proposée, c'est l'erreur standard qui sera à préférer.

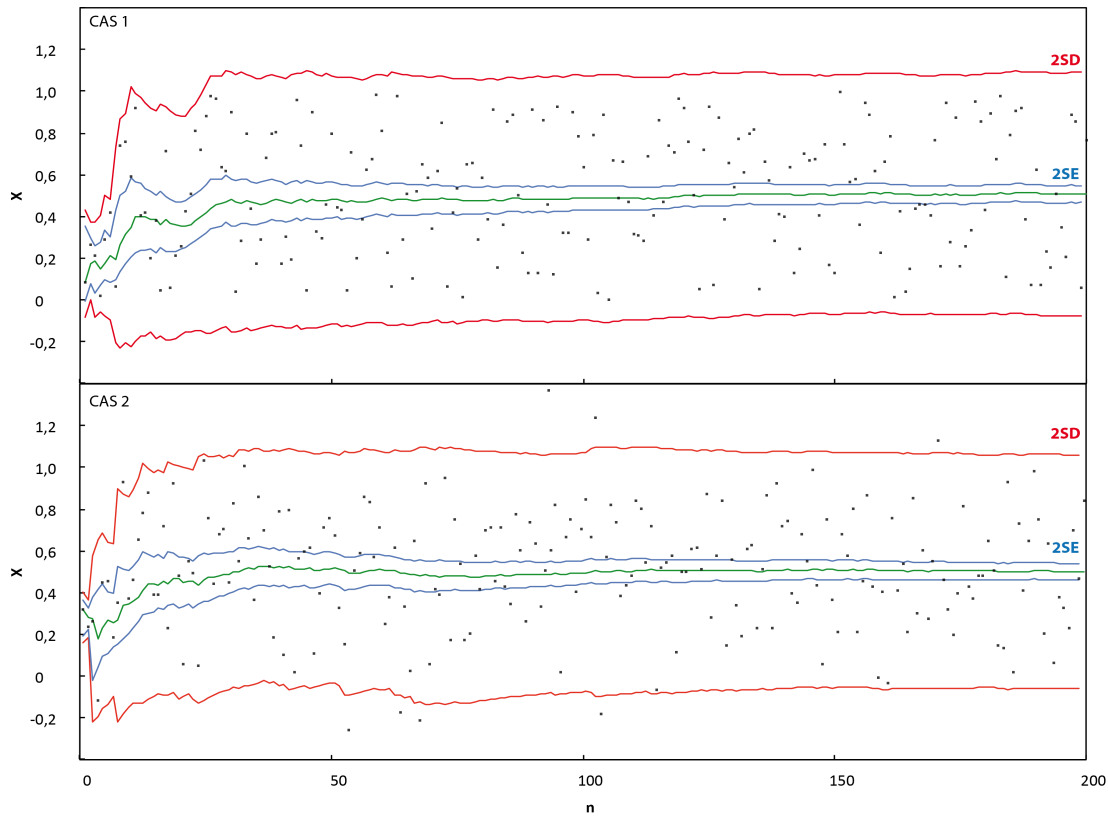


Figure 2.3 : Tirages aléatoires de 200 valeurs entre 0 et 1. *Cas 1* : la loi de probabilité est uniforme sur l'intervalle [0:1] ; *Cas 2* : la loi de probabilité est une loi normale centrée sur 0,5 et d'écart-type 0,3. La courbe verte représente l'évolution de la valeur moyenne pour les n premiers tirages. Les enveloppes rouges et bleues représentent l'erreur (respectivement en 2SD et 2SE) autour de cette valeur moyenne.

Une méthode couramment utilisée en Sciences de la Terre et de l'Univers pour réduire artificiellement les incertitudes représentées consiste à calculer la moyenne sur des sous-ensembles (exemples : 20 séries de 10 tirages), puis à calculer l'incertitude. La moyenne est donc calculée comme suit :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{j=1}^N \frac{\sum_{i=1}^{10} X_{i,j}}{10}}{N}$$

avec $X_{i,j}$ le $i^{\text{ème}}$ tirage (ou mesure) du lot j.

Et l'erreur associée (ici 1SD) est calculée comme suit :

$$\delta \bar{X} = \sqrt{(X_j)^2 - (\bar{X}_j)^2}$$

avec X_j la valeur moyenne calculée pour le lot j.

Cette méthode est mathématiquement erronée car elle ne tient pas compte des erreurs calculées pour chaque sous-ensemble (voir Figure 2.4). Elle amène à la même moyenne, mais à un écart-type souvent plus faible que dans le cas où les statistiques sont réalisées sur la population entière. Il convient de noter $N=20$ et non pas $n=200$ et de préciser que le mode de comptage statistique par lots a été utilisé. La Figure 2.4 reprend les mêmes données que le cas 2 présenté ci-dessus, mais celles-ci ont été traitées par lots de 10. Il est ainsi possible de voir que l'écart-type et l'erreur standard (tous deux sans signification mathématique) sont réduits significativement.

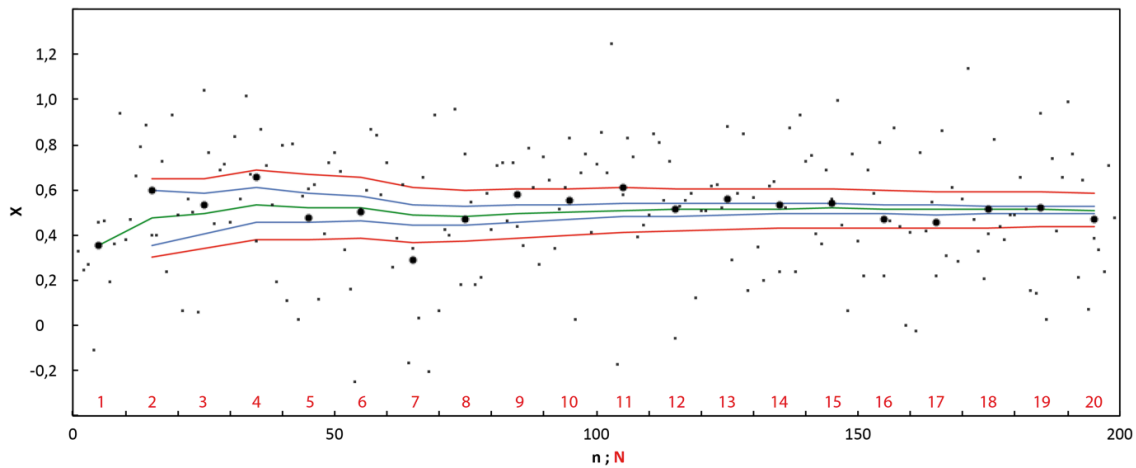


Figure 2.4 : Calcul de l'erreur en utilisant la méthode de comptage par lot. Chaque petit point noir représente un tirage. Les gros points noirs sont les valeurs moyennes pour 1 tirages consécutifs. La courbe verte représente l'évolution de la moyennes des moyennes des n premiers lots, et les enveloppes rouge et bleue représentent l'erreur (respectivement en 2SD et 2SE) autour de cette valeur moyenne (sans propagation de l'erreur associée à chaque lot).

C'est le système de comptage employé par les fabricants de certains instruments que nous avons utilisés au cours de cette thèse, comme les MC-ICPMS Nu500 (Nu Instrument®) et Neptune Plus (Thermo Fisher Scientific®) ou encore le TIMS Triton (Thermo Fisher Scientific®).

Pourtant, si la propagation d'erreur est effectuée convenablement, on se retrouve dans le cas présenté à la Figure 2.5. La formule de propagation d'erreur qui doit être appliquée est la suivante :

$$\delta \bar{X} = \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^N (\delta X_j)^2}}{N}$$

avec δX_j correspondant à l'écart type ou à l'erreur standard calculé(e) sur le $j^{\text{ème}}$ lot de 10 tirages ou mesures.

La Figure 2.5 montre que l'écart-type calculé en tenant compte de la propagation d'erreur est similaire à celui calculé sur la totalité des échantillons, mais que l'erreur standard propagée est bien plus importante, ce qui est logique puisqu'on n'a plus (virtuellement) que 20 mesures.

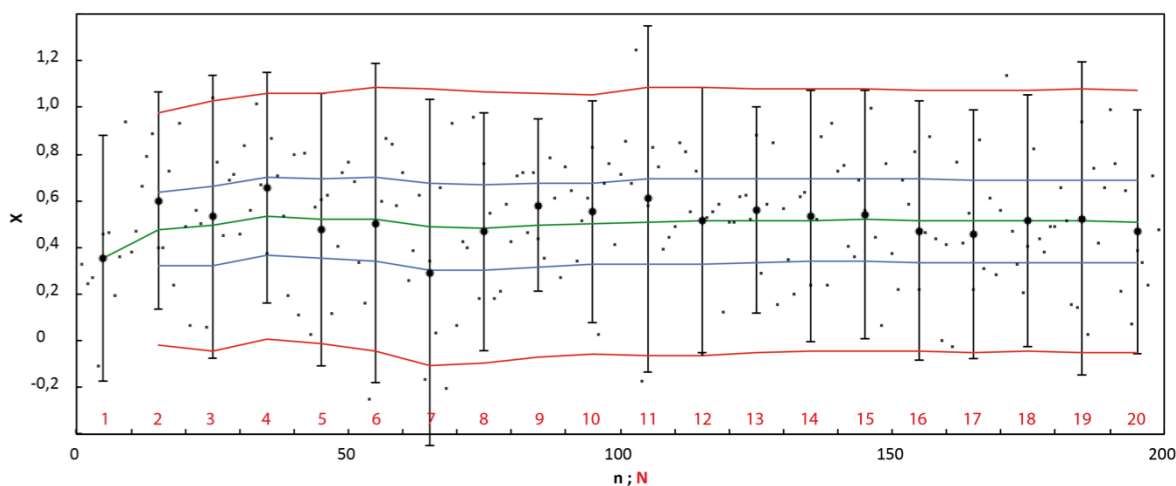


Figure 2.5 : Comme la Figure 2.4, mais les erreurs (2SD) ont été calculées pour chaque lot de 10 tirages et elles ont été propagées aux 2SD et 2SE totaux (enveloppes rouge et bleue, respectivement)

Justesse, reproductibilité et autres critères de qualité

La justesse de la mesure s'étudie en comparant valeur vraie et valeur mesurée. Dans le cas qui nous intéresse ici, la justesse du résultat n'est que secondaire par rapport à sa précision car nous étudions des variations relatives. Le standard NIST 3163 associé à un échantillon vaudra donc toujours δ car il n'est pas sensé varier par rapport à lui-même.

Nous exprimerons la reproductibilité en ppm (parties par millions) et elle sera calculée pour les rapports isotopiques d'intérêt (R_i) de la façon suivante :

$$Repro = \frac{2\sigma_i}{R_i} \times 10^6$$

avec σ_i l'écart type calculé pour le rapport R_i mesuré sur chaque standard de la série.

Pour un même instrument, la reproductibilité varie avec l'intensité du signal et avec sa stabilité. Malheureusement, lorsque l'on étudie des éléments en trace dans les

météorites, comme je l'ai fait dans cette thèse, la quantité de matière disponible est très faible, et il est donc nécessaire que la sensibilité de l'appareil de mesure soit la meilleure possible. Le rapport signal/bruit doit être le plus élevé possible à une concentration donnée. Cette sensibilité s'exprime en volts/ppm (sous entendu volts de signal en sortie de l'instrument par ppm de l'élément dans la solution analysée). Pour comparaison, nous avons obtenu en routine une sensibilité de 20 volts/ppm pour l'analyse du tungstène sur le Nu500HR (Nu Instrument®), et de 300 à 400 volts/ppm sur le Neptune Plus (Thermo Fisher Scientific®). Ce dernier nous a donc permis d'analyser des échantillons beaucoup plus pauvres en W avec une grande précision.

2.4. Développement analytique pour la séparation quantitative du W à partir de matrices complexes

Après avoir développé une méthode d'analyse précise et reproductible par MC-ICPMS, il est nécessaire de s'assurer de la séparation et de la purification efficaces du tungstène à partir de matrices complexes comme celles que nous serons amenés à utiliser dans la suite de cette étude. Cette séparation doit être quantitative pour ne pas induire de fractionnement isotopique afin de ne pas ajouter une signature parasite à celle de l'échantillon.

2.4.1. Etat de l'art

La littérature présente plusieurs méthodes de séparation du tungstène pour des matrices complexes comme les météorites (chondrites, météorites de fer, achondrites). Nous citerons par exemple les publications de Quitté *et al.* (2002) ou de Qin *et al.* (2007), toutes deux utilisant la résine anionique AG1-X8 (200-400 mesh). Mais ces travaux ne se sont pas intéressés au fractionnement des isotopes stables, et n'ont donc pas évalué le fractionnement induit par ces protocoles de chromatographie sur résine échangeuse d'ions. En effet, les méthodes d'analyse employées dans ces travaux s'affranchissent de tout fractionnement dépendant de la masse grâce à une normalisation interne (avec une loi exponentielle) qui permet de n'observer que les fractionnements non-dépendants de la masse. Une autre équipe (Irisawa et Hirata, 2006) a développé une méthode de chromatographie sur résine échangeuse d'ions (anionique AG1-X8 – 200-400 mesh) basée sur la méthode utilisée par Quitté *et al.*

(2002). Le Tableau 2.2 présente la procédure utilisée par Irisawa et Hirata (2006), ainsi que les rendements et fractionnements isotopiques obtenus par ces auteurs. Pour comparaison, je présente également ceux que j'ai obtenus avec le même protocole à l'ENS de Lyon.

Tableau 2.2 : Procédure développée par Irisawa et Hirata (2006) pour la séparation et la purification du W par chromatographie sur résine échangeuse d'ions (AG1-X8).

Etape	Réactifs	Volume
<i>Prélavage</i>	2N HF – 4N HCl Eau milliQ 5N HNO ₃ Eau milliQ	10 mL de chaque, répété deux fois
<i>Conditionnement</i>	2N HF	5 mL
<i>Introduction</i>	0,6N HF – 0,14N % H ₂ O ₂	10mL
<i>Elution de la matrice</i>	1N HCl – 0,6 % H ₂ O ₂ 0,5N HF – 4N HCl	10mL 4mL
<i>Elution du tungstène</i>	0,5N HF – 4N HCl	18mL
<i>Rendement I&H 2007</i>	97,8 ± 6,5	
<i>Fractionnement I&H 2007</i>	<0,02‰	
<i>Rendement mesuré</i>	93,6 ± 3,0	
<i>Fractionnement mesuré</i>	0,06‰	

Les rendements que nous avons obtenus avec cette méthode sont légèrement moins bons que ceux annoncés par Irisawa et Hirata (2006) et peuvent être améliorés. D'autant que les fractionnements dépendants de la masse que nous avons obtenus sont eux-aussi plus élevés que ceux annoncés. C'est pourquoi j'ai choisi de repartir de la méthode développée par Quitté *et al.* (2002) afin de mettre au point un protocole de purification du tungstène quantitatif et ne fractionnant effectivement pas les isotopes stables du tungstène.

2.4.2. Développement analytique

2.4.2.1. Préparation des échantillons

Réactifs et matériel utilisé

Les échantillons ont tous été préparés en salle blanche au Laboratoire de Géologie de Lyon (ENS de Lyon). Les différentes manipulations ont été effectuées sous hotte à flux laminaire de façon à limiter le risque de contamination des échantillons. Chacune des étapes a été réalisée dans des récipients Savillex en Teflon. Ceux-ci ont été

préalablement lavés selon la procédure suivante : au moins 24h dans un bain d'HCl à 20 % (100°C), puis au moins 24h dans un bain d'HNO₃ à 20% (100°C). Chaque récipient est ensuite lavé individuellement sur plaque chauffante (120°C), d'abord avec un mélange HNO₃-HF concentrés (24h) puis avec un mélange HCl-HF concentrés (24h). Les récipients sont rincés à l'eau milliQ entre chaque étape.

Les acides utilisés dans cette étude sont tous distillés une (HCl, HNO₃) ou deux (HF) fois à partir de solutions commerciales concentrées, dans des distillateurs Savillex. Nous avons aussi utilisé du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) Suprapur (Merck). Les concentrations en tungstène dans les différents réactifs sont reportées dans le Tableau 2.3. De plus, les solutions contenant du peroxyde d'hydrogène ont toujours été préparées dans l'heure qui précède leur utilisation de façon à limiter la décomposition du peroxyde d'hydrogène métastable en eau et dioxygène. De plus, l'acide chlorhydrique semble accélérer cette réaction de décomposition.

Tableau 2.3 : Concentration en W dans les différents réactifs utilisés pour les protocoles analytiques. * distillé une fois ; ** bi-distillé.

Réactif	Concentration	W (pg/mL)
HF**	26N	3
HNO ₃ *	14N	0.8
HCl*	10N	0.07
H ₂ O ₂	30%	0.01

L'objectif étant de mettre au point une procédure qui puisse être appliquée aussi bien aux échantillons terrestres qu'extra-terrestres, nous avons développé notre méthode analytique en utilisant des standards et des échantillons de plus en plus complexes de façon à mimer au mieux les matrices d'intérêt pour les études suivantes. Nous avons donc développé et amélioré notre protocole analytique en utilisant successivement : (1) un standard élémentaire (Alfa Aesar© pour ICP-MS) de tungstène, de concentration connue, pour vérifier le rendement des procédures testées, (2) le standard isotopique NIST 3163, pour s'assurer que la procédure testée n'induisait pas de fractionnement isotopique, (3) une solution standard « maison », résultant d'un mélange de solutions mono- et multi-élémentaires (Alfa-Aesar), ainsi que (4) des matrices naturelles dopées avec le standard NIST 3163 après en avoir extrait le tungstène naturellement présent. Ces deux derniers tests ont permis d'évaluer les

potentiels effets de matrices associés à la composition des roches étudiées. Enfin, nous avons utilisé cette procédure pour une série d'échantillons terrestres et extra-terrestres afin d'étudier la variabilité de la composition isotopique en W stable dans des échantillons naturels.

Préparation des échantillons « maison »

La solution multi-élémentaire utilisée a été préparée à partir d'un mélange des éléments majeurs et mineurs retrouvés dans les échantillons que nous voulions analyser par la suite (chondrites, basaltes...). Nous avons donc réalisé une solution contenant les éléments majeurs ou mineurs d'une roche : Na, Mg, Al, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu, et bien sûr du tungstène. A ces éléments, nous avons ajouté d'autres éléments d'intérêt, interférant potentiellement avec le W (Rb, Sr, Mo, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Hf, Ta, Re, Os, Pb, Th).

Les interférences sur les masses du tungstène sont présentées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Interférences isobares et ions moléculaires pouvant générer des artefacts analytiques lors de l'analyse des isotopes du W.

Isotope (abondance)	^{180}W (0,12 %)	^{182}W (26,50 %)	^{183}W (14,31 %)	^{184}W (30,64 %)	^{186}W (28,43%)
Interférences:					
Isobares	^{180}Hf ^{180}Ta			^{184}Os	^{186}Os
Ions polyatomiques argon-métal	Non mesuré	$^{40}\text{Ar}^{142}\text{Ce}^+$ $^{40}\text{Ar}^{142}\text{Nd}^+$ $^{36}\text{Ar}^{146}\text{Nd}^+$	$^{40}\text{Ar}^{143}\text{Nd}^+$ $^{36}\text{Ar}^{147}\text{Nd}^+$	$^{40}\text{Ar}^{144}\text{Nd}^+$ $^{40}\text{Ar}^{144}\text{Sm}^+$ $^{36}\text{Ar}^{148}\text{Nd}^+$ $^{36}\text{Ar}^{148}\text{Sm}^+$	$^{40}\text{Ar}^{146}\text{Nd}^+$ $^{36}\text{Ar}^{150}\text{Nd}^+$ $^{36}\text{Ar}^{150}\text{Sm}^+$
Hydrures	–	$^{181}\text{TaH}^+$	$^{182}\text{WH}^+$	$^{183}\text{WH}^+$	$^{185}\text{ReH}^+$
Oxydes	–	$^{165}\text{Ho}^{17}\text{O}^+$ $^{166}\text{Er}^{16}\text{O}^+$	$^{166}\text{Er}^{16}\text{O}^+$ $^{167}\text{Er}^{17}\text{O}^+$	$^{167}\text{Er}^{16}\text{O}^+$ $^{168}\text{Er}^{17}\text{O}^+$	$^{169}\text{Yb}^{16}\text{O}^+$ $^{170}\text{Tm}^{17}\text{O}^+$
Dioxydes	–	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ $^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	$^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ $^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ $^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	$^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ $^{152}\text{Sm}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ $^{154}\text{Sm}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ $^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
Nitrures	–	$^{168}\text{Er}^{14}\text{N}^+$	$^{169}\text{Tm}^{14}\text{N}^+$	$^{170}\text{Er}^{14}\text{N}^+$ $^{170}\text{Yb}^{14}\text{N}^+$	$^{172}\text{Yb}^{14}\text{N}^+$
Fluorures	–	$^{163}\text{Dy}^{19}\text{F}^+$	$^{164}\text{Dy}^{19}\text{F}^+$ $^{164}\text{Er}^{19}\text{F}^+$	$^{165}\text{Ho}^{19}\text{F}^+$	$^{167}\text{Er}^{19}\text{F}^+$
Autres	–	<i>ions composés, chlorures (Nd, Sm, Eu), hydroxydes (Ho, Er, Tm)</i>			

De façon à tester les procédures d'extraction du tungstène en se rapprochant le plus possible des conditions réelles, nous avons extrait le tungstène présent naturellement dans des matrices géologiques (voir la procédure décrite au chapitre 2),

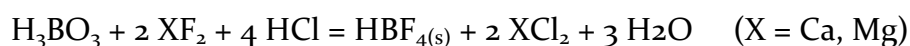
avant de doper celles-ci avec 500 ng de tungstène de composition isotopique connue (standard NIST SRM 3163). Les matrices qui ont subi cette procédure sont des matrices silicatées : AGV-1 (andésite), G2 (granite), PCC-1 (péridotite) et W-1 (diabase, proche d'un basalte). Dans chaque cas, l'expérience a été réalisée avec 200 mg de matrice.

Préparation et attaque acide des échantillons naturels

Nous avons analysé deux séries d'échantillons naturels. Dans un premier temps, nous avons travaillé avec des standards terrestres de compositions (majeurs, traces) connues. Ces échantillons sont les suivants : BE-N (basalte), AGV-1 (andésite), AGV-2 (andésite), BCR-1 (basalte), G2 (granite), W1 (diabase), PCC-1 (péridotite). Nous avons ensuite étudié une seconde série d'échantillons extraterrestres : météorite de fer (Gibeon), chondrite ordinaire (Dhajala), chondrite carbonée (Allende).

La surface des météorites a été abrasée avec une micro-scie diamantée en acier inoxydable (nous nous étions préalablement assuré que cet acier ne contenait pas de traces de tungstène), pour supprimer toute contamination terrestre (sol, manipulations à mains nues, etc). Ces échantillons ont ensuite été broyés dans un mortier en corindon, avant d'être dissouts dans un mélange de HCl 6N, HF 27N et HNO₃ 16N (en proportions 2:2:0,1 en volume, les volumes typiquement utilisés étant de 10 mL par gramme d'échantillon). Cette dissolution est effectuée sur plaque chauffante, à 120°C pendant 5 à 10 jours. Pour les standards terrestres, déjà broyés, le protocole commence par cette étape de dissolution.

Après dissolution, les échantillons sont complètement évaporés, puis repris dans une solution d'HCl 6N (5mL par gramme d'échantillon), de façon à re-dissoudre les fluorures de calcium et de magnésium qui se sont formés lors de l'étape d'attaque acide, en les transformant en chlorures, plus solubles. Cette procédure est répétée une seconde fois et, si des fluorures restent visibles à l'issue de cette étape, quelques gouttes d'une solution d'acide borique (H₃BO₃) saturée sont ajoutées à l'échantillon de façon à dissoudre complètement les fluorures (1,8 mL de H₃BO₃ pour 93 mg de Ca+Mg) selon la réaction :



Cette étape de dissolution des fluorures est importante : pour pouvoir mesurer précisément les concentrations en W dans la solution, il ne doit pas rester de phase solide lors de la prise d'aliquote. De plus, ces fluorures de calcium et de magnésium peuvent co-précipiter des fluorures de tungstène. Lorsque la solution est limpide, une aliquote (typiquement 5% du volume) est prélevée pour l'analyse des concentrations par ICP-MS. Pour les météorites de fer, cette étape de dissolution des fluorures n'est pas nécessaire car elles ne contiennent pas de calcium et de magnésium (lithophiles).

Nous l'avons vu au paragraphe précédent, les fluorures peuvent poser un réel problème pour l'étude des isotopes stables du tungstène. En effet, s'ils précipitent au cours de la procédure, il peuvent co-précipiter du tungstène, et donc affecter le rendement de la procédure. De plus, cette co-précipitation pourrait engendrer un fractionnement dépendant de la masse qui s'ajouterait à celui de l'échantillon. Enfin, si les fluorures venaient à précipiter lors de l'étape de chromatographie sur résine, ils colmateraient la résine et perturberaient l'élution. Nous avons alors deux solutions : supprimer le fluor ou supprimer le Ca et le Mg. La première solution revient à ne pas utiliser d'HF. Malheureusement, celle-ci n'est pas envisageable : le tungstène a une grande affinité pour le fluor, qui permet de le stabiliser en solution. Sans HF, le W serait facilement adsorbé sur les parois. C'est pourquoi tous les protocoles développés jusqu'à présent utilisent de l'HF. Nous avons donc exploré la seconde solution, qui consiste à faire précipiter les fluorures de Ca et de Mg de façon à les extraire. Comme nous l'avons mentionné précédemment, une fraction du tungstène co-précipite sous forme de fluorures de W. Seulement, l'équilibre de dissolution-précipitation des fluorures est en faveur de l'espèce dissoute pour le tungstène et en faveur de l'espèce précipitée pour la Ca et le Mg. Nous avons donc pris le parti de jouer sur ces différences d'équilibres en effectuant une série de dissolutions-précipitations (en extrayant le surnageant à chaque étape) adaptées du protocole de Quitté *et al.* (2002), de façon à appauvrir les fluorures en tungstène. Pour cela, le précipité de fluorures récupéré a été complètement dissout dans un large excès de HCl concentré, puis la solution a été évaporée. Quelques millilitres d'HF ont été ajoutés dans le Savillex sec, puis évaporés avant d'ajouter à nouveau quelques millilitres d'HF 1N, et ce de façon à convertir tous les chlorures en fluorures. Sans cette étape répétée, il reste des chlorures

dans la solution, et seule une petite fraction du Ca et du Mg précipite. Les fluorures sont ensuite centrifugés (5000 rpm, 10 minutes). Avant de renouveler la procédure, le précipité est rincé à l'eau milliQ pour récupérer un maximum du tungstène adsorbé aux cristaux de fluorures ou en solution dans le film liquide entre les cristaux. La Figure 2.6 montre que la procédure doit être répétée au moins deux fois si l'on veut récupérer la totalité du tungstène co-précipité avec les fluorures.

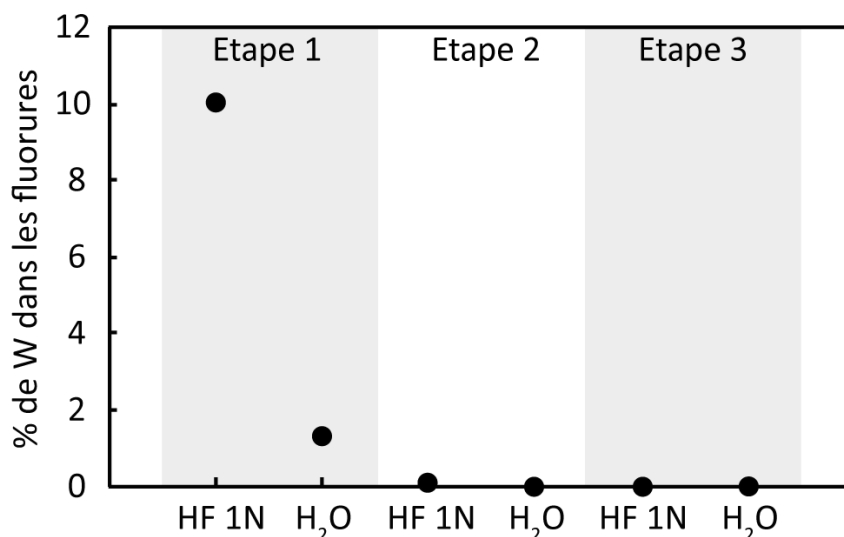


Figure 2.6 : Part de tungstène dans les fluorures après chaque étape de dissolution-précipitation ou de rinçage. Pour cette expérience, nous avons utilisé 200 ng de W et 1 g de fluorures de Ca et de Mg. Les fluorures proviennent d'un basalte d'Hawaii et le W qu'ils contenaient a été extrait en répétant la procédure mentionnée ci-dessus 3 fois.

2.4.2.2. Procédures de séparation testées

Les premiers tests ont été réalisés en utilisant seulement les standards élémentaires (Alfa Aesar) et isotopiques (NIST 3163) de W mélangés à une matrice synthétique « maison ». Les protocoles étudiés ont été adaptés de ceux proposés par Quitté *et al.* (2002) et Irisawa et Hirata (2006). Nous avons effectué nos tests dans des colonnes en téflon rétractable, remplies avec 1 mL de résine Bio-Rad AG1-X8 (200-400 mesh, forme Cl⁻). Pour la suite, nous utiliserons des colonnes de 10 mL de façon à pouvoir traiter des échantillons de masse plus importante, mais de tels volumes ne se justifiaient pas pour cette étape de développement analytique.

Les différents tests ont été réalisés en utilisant 100 à 500 ng de W dans 2 à 10 µg de matrice. Les concentrations en W ne correspondent pas à des valeurs trouvées dans les échantillons naturels, mais nous avons fait ce choix de façon à avoir assez de W pour pouvoir l'analyser précisément. Après élution de la matrice, la fraction de tungstène a

été éluée à son tour, puis évaporée avant d'être reprise dans une solution d' HNO_3 0,5N – HF 0,05% pour être analysée par ICP-MS. Si nous avons mesuré le rendement de la quasi-totalité des protocoles (sur Q-ICPMS Agilent 7500X), seuls ceux pour lesquels le rendement était suffisant ont donné lieu à des mesures de fractionnement isotopique.

Le Tableau 2.5 présente les différents protocoles testés, ainsi que les rendements et fractionnements isotopiques obtenus pour chaque test. Notons que les trois derniers (lesquels) présentent un rendement proche de 100% et un fractionnement isotopique nul dans la barre d'erreur. Nous avons aussi constaté qu'une élution avec un mélange HNO_3 4N – HF 0,5N permettait une récupération plus rapide du tungstène, et semblait ne pas induire de fractionnement isotopique durant l'élution, contrairement au mélange HCl 4N – HF 2N. Toutefois, ce mélange présente l'inconvénient d'éluer un certain nombre d'autres éléments (ex : molybdène, terres rares) de la matrice avec le tungstène. Il est donc nécessaire de supprimer au maximum ces éléments parasites (pouvant générer interférences et effets de matrices lors de l'analyse ICP-MS) lors de la phase d'élution de la matrice.

Pour faire la distinction entre les trois protocoles les plus efficaces (9a, 9b et 10), nous avons évalué les éléments élués lors des différentes étapes de la chromatographie (Figure 2.7). Cette étape nous a permis d'éliminer les protocoles 9a et 9b, pour lequel trop d'éléments se retrouvent dans la fraction de tungstène. Nous avons donc sélectionné le protocole 10, que nous avons optimisé. En effet, dans ce protocole, une partie du Mo est récupérée avec le W, et nous cherchons à l'éliminer au maximum. De plus, nous nous sommes aperçu qu'il est difficile d'éliminer totalement l'acide oxalique (sel, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) et qu'après l'analyse de quelques échantillons par ICP-MS, un dépôt blanc se formait sur les cônes. Nous avons de nouveau modifié le protocole de façon à éliminer ce réactif.

Tableau 2.5 : Résumé des différents protocoles de séparation et de purification du tungstène testés au cours de cette étude. Ces tests ont été effectués sur des colonnes contenant 1 mL de résine. Les erreurs rapportées sont toutes exprimées en 2σ .

	1	2	3	4	5	6	7	8	9a	9b	10
Conditionnement	HF 2N HCl 4N (5 mL)	HF 2N HCl 4N (5 mL)	HF 2N (1,5 mL)	HF 2N (1,5 mL)	HF 2N (1,5 mL)	HF 2N HCl 4N (5 mL)	HF 2N HCl 4N (5 mL)	HF 2N HCl 4N (5 mL)	HF 2N (1,5 mL)	HF 2N (1,5 mL)	HF 2N HCl 4N (5 mL)
Charge de l'échantillon	HF 0,6N H₂O₂ 0,4% (8,3 mL)	HF 0,6N H₂O₂ 0,4% (8,3 mL)	HF 0,5N HCl 2N (3 mL)	HF 0,5N HCl 2N (3 mL)	HF 0,5N HCl 2N (3 mL)	HF 0,6N H₂O₂ 0,4% (8,3 mL)	HF 0,6N H₂O₂ 0,4% (8,3 mL)	HF 0,6N H₂O₂ 0,4% (8,3 mL)	HF 0,5N HCl 2N (3 mL)	HF 0,5N HCl 2N (3 mL)	HF 0,6N H₂O₂ 0,4% (8,3 mL)
Lavage	HCl 1N H₂O₂ 2% (6 mL)	HCl 1N H₂O₂ 2% (6 mL)	HF 0,5N HCl 2N (1 mL)	HF 0,5N HCl 2N (1 mL)	HF 0,5N HCl 2N (1 mL)	HCl 1N H₂O₂ 2% (6 mL)	HCl 1N H₂O₂ 2% (6 mL)	HCl 1N H₂O₂ 2% (6 mL)	HF 0,5N HCl 2N (1 mL)	HF 0,5N HCl 2N (1 mL)	HCl 1N H₂O₂ 2% (6 mL)
	HF 0,5N HCl 4N (1 mL)	H ₂ O (1 mL)	HF 1N (1 mL) HCl 2N H₂C₂O₄ 0,05 M (3 mL)	HF 1N (1 mL) HCl 4N (0,1 mL)	HF 1N (1 mL) HCl 1N H₂O₂ 2% (3 mL)	HF 0,5N HCl 4N (1 mL)	HCl 2N H₂C₂O₄ 0,05 M (5 mL) HF 0,5N HCl 4N (1 mL)	HF 0,5N HCl 4N (1 mL)	HF 1N (1 mL)	HF 1N (1 mL)	HCl 2N H₂C₂O₄ 0,05 M (5 mL)
Elution du W	HF 0,5N HCl 4N H₂O₂ 0,2% (15 mL)	HNO₃ 4N HF 0,5N (20 mL)	HNO₃ 4N HF 0,5N (10 mL)	HF 2N HCl 4N (0,4 mL) HF 0,5N HCl 4N (10 mL)	HF 0,5N HCl 4N (10 mL)	HF 0,5N HCl 6N (10 mL)	HNO₃ 4N HF 0,5N (10 mL)	HF 2N HCl 4N (10 mL)	HF 2N HCl 4N (10 mL)	HNO₃ 4N HF 0,5N (12 mL)	HNO₃ 4N HF 0,5N (12 mL)
Rendement	<< 100%	<< 100%	63,4 ± 3%	62,5 ± 3%	95,9 ± 3%	98,9 ± 3%	99,4 ± 3%	-	101,7 ± 1,5%	101,2 ± 2,9%	101,4 ± 2,3%
δ/ΔM	-	-	-0,10 ± 0,1	-	-	-0,20 ± 0,1	-0,14 ± 0,1	-0,15 ± 0,1	-0,04 ± 0,05	0,00 ± 0,06	0,02 ± 0,04

Nouveau protocole analytique pour l'étude des isotopes stables du W

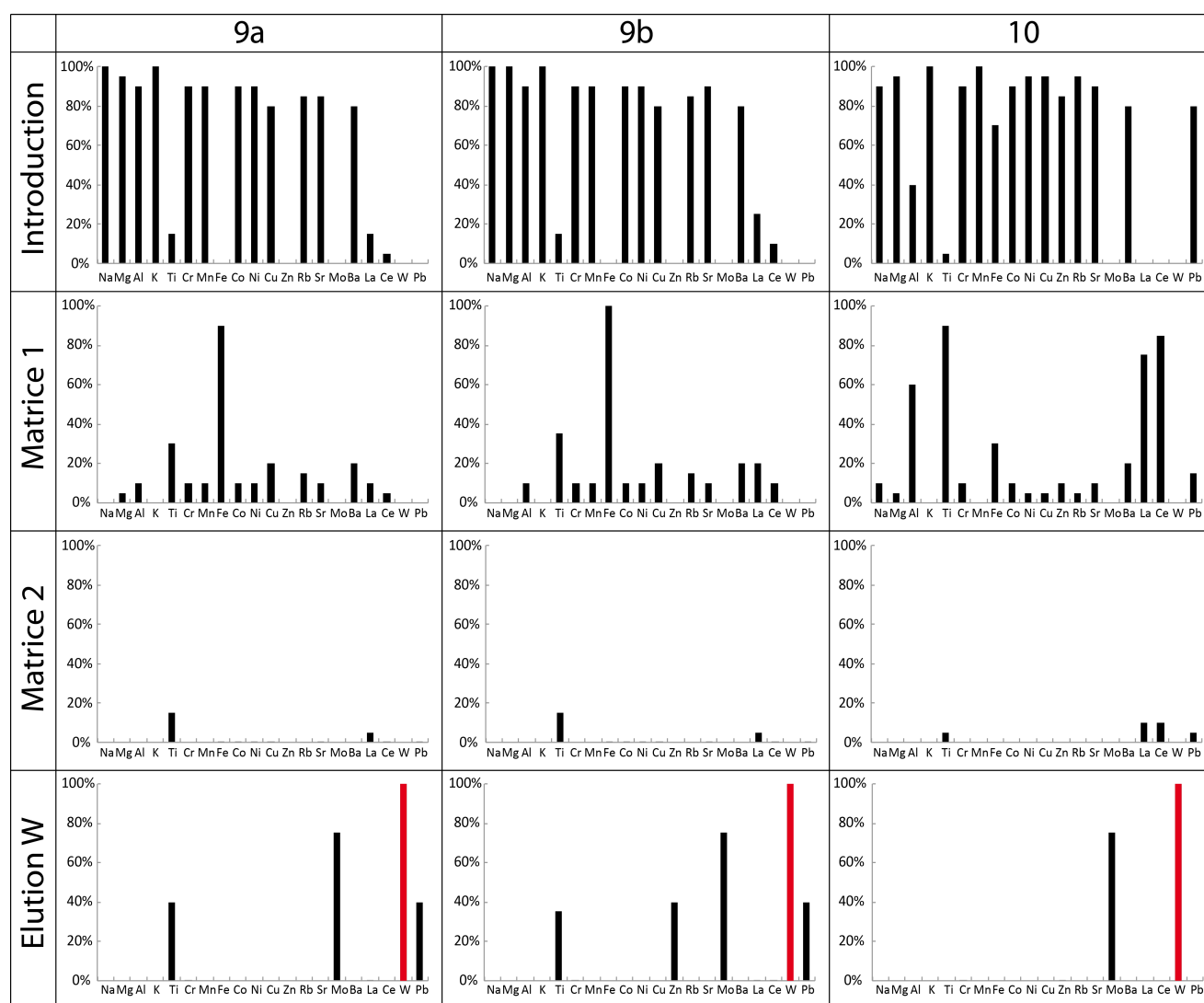


Figure 2.7 : Proportion de chaque élément étudié dans les différentes fractions éluées pour les trois protocoles 9a, 9b et 10 (Tableau 2.5) qui présentent un fractionnement isotopique nul et un rendement de 100%.

L'optimisation du protocole est donc passée par une suppression de l'étape contenant l'acide oxalique, remplacée par un prolongement du premier lavage, et une optimisation du volume d'élution du W, de façon à terminer l'élution juste après la queue d'élution du tungstène, au tout début de l'élution du Mo. De plus, les traces de Cr et de Zn retrouvées dans la fraction de W disparaissent après un deuxième passage sur une colonne plus petite (protocole mis à l'échelle).

Le protocole expérimental finalement utilisé est présenté dans le

Tableau 2.6 (mis à l'échelle pour les colonnes contenant 10 mL de résine, que nous utiliserons ensuite).

Tableau 2.6 : Protocole utilisé dans la suite de l'étude pour l'extraction quantitative du W.

Etape	Acide	Volume	Éléments élués
Lavage x 2	HF 2N – HCl 4N	40 mL	
	H ₂ O	40 mL	
	HNO ₃ 4N - HF 0,5N	40 mL	
	H ₂ O	40 mL	
Conditionnement	HF 2N – HCl 4N	40 mL	
Charge échantillon	HF 0,6N - H ₂ O ₂ 0,36%	16.6 mL	Majeurs, Ba, Pb, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ta, Re
Lavage	HCl 1N - H ₂ O ₂ 2%	70 mL	REE, Ti, Al
Elution du W	HNO ₃ 4N – HF 0,5N	60 mL	W, (Mo)

2.4.2.3. Fractionnement isotopique sur la colonne

La Figure 2.8 illustre la nécessité de récupérer la fraction de tungstène dans sa totalité au cours de l'élution. En effet, nous avons observé que le standard NIST SRM 3163 fractionne lors de l'étape de purification sur résine anionique. Les premières gouttes de solution d'élution contenant du tungstène sont enrichies en isotopes lourds, alors que les dernières sont enrichies en isotopes légers. A partir de cette figure, il est possible d'estimer qu'un rendement de 80% au lieu de 100% engendrerait un biais en masse de l'ordre de 0,05%. Un tel biais en masse est du même ordre de grandeur que la précision analytique de la méthode que nous avons développée ; il n'est donc pas négligeable.

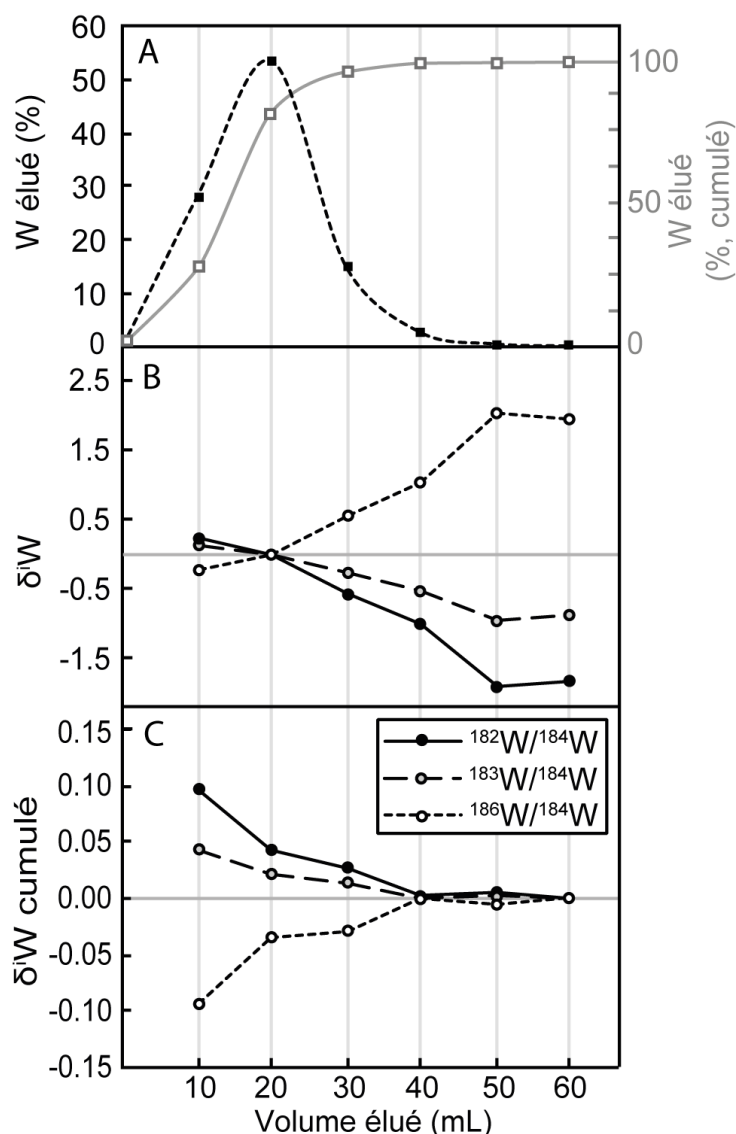


Figure 2.8 : **A** – Courbe d'élution du W et fraction totale de W élué. **B** – Fractionnement isotopique du tungstène pour chaque fraction de 10 mL récupérée **C** – Bilan de masse des fractionnements isotopiques observés.

2.4.3. Validation du nouveau protocole

2.4.3.1. Matrices naturelles

Le protocole de purification du W par chromatographie sur résine ainsi sélectionné et optimisé a ensuite été testé avec des échantillons plus représentatifs de la réalité. Pour cela, nous avons utilisé des matrices géologiques sans tungstène, que nous avons dopées avec le standard isotopique NIST SRM 3163. Nous avons ensuite appliqué le protocole de séparation du W à ces échantillons. Les résultats sont présentés dans la Figure 2.9 en fonction de leur fractionnement par unité de masse atomique ($\delta.amu^{-1}$).

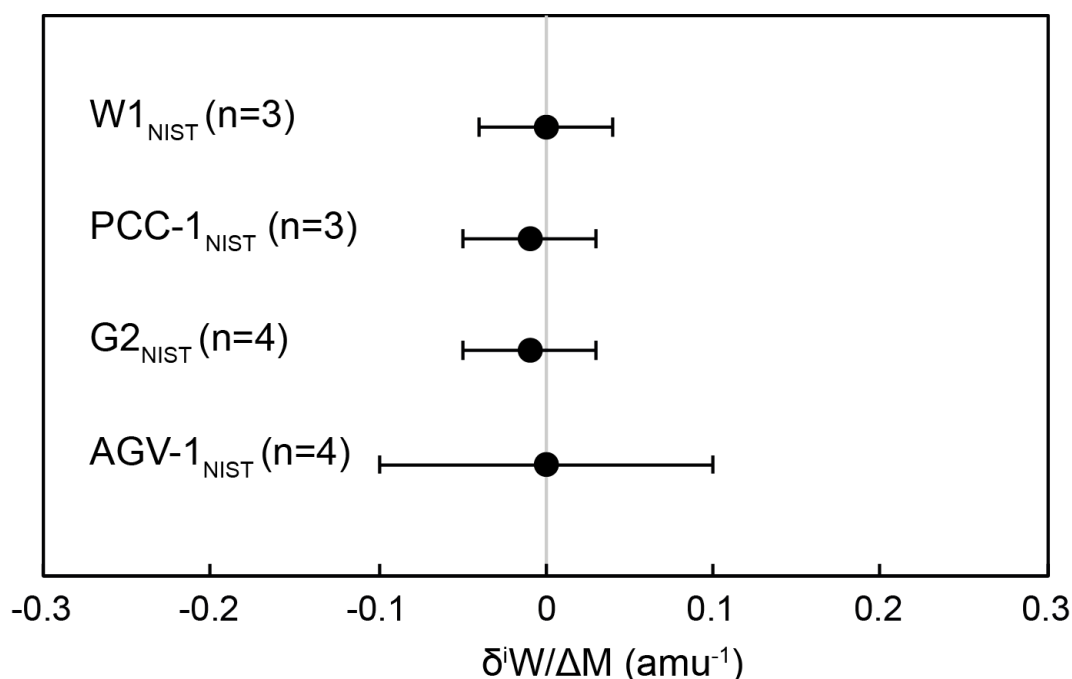


Figure 2.9 : Influence de la matrice sur le fractionnement des isotopes stables (par unité de masse) du W au cours du protocole de purification sur résine AG1-X8 (200-400 mesh), développé dans cette étude. Le W naturellement présent dans les matrices géologiques a été extrait en utilisant le protocole développé pour cette étude, puis les matrices ont été dopées avec le standard NIST SRM 3163.

Tous les échantillons dont le W a été remplacé présentent, après application de la procédure d'extraction du W, une composition isotopique identique à celle du standard isotopique NIST SRM 3163 (dans la barre d'erreur). En conséquence, nous estimons que le protocole n'entraîne pas de fractionnement des isotopes du W dans les échantillons à matrice silicatée.

2.4.3.2. Reproductibilité et précision des mesures

La reproductibilité (2SD) obtenue sur des séries de 20 à 30 analyses du standard isotopique NIST 3163 sur une journée, à une concentration de 20 ppb et intercalés avec des analyses d'échantillons, est toujours meilleure que 0.09 δ ou 90 ppm pour le rapport $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$, 0.07 δ ou 70 ppm pour $^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$, et 0.17 δ ou 170 ppm pour $^{186}\text{W}/^{184}\text{W}$. La reproductibilité interne (2SD donné par l'instrument pour une analyse) sur une mesure de standard ou d'échantillon est autour de 60 ppm, 50 ppm, et 140 ppm pour les rapports $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$, $^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$, et $^{186}\text{W}/^{184}\text{W}$, respectivement. La Figure 2.10 montre une reproductibilité à long terme 80 ppm obtenue pour le rapport $^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ sur un ensemble de sessions (sur 2 mois d'analyses). Celle-ci est comparable à la reproductibilité obtenue sur une journée.

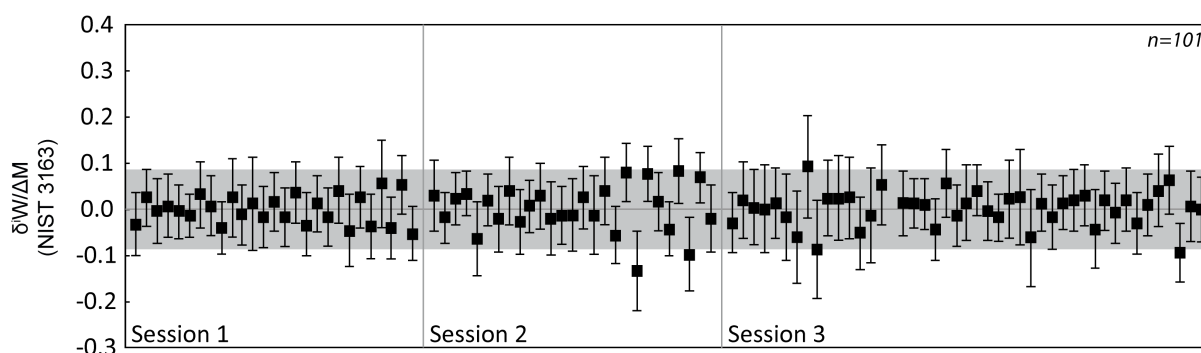


Figure 2.10 : Reproductibilité à long terme (d'avril à juin 2013) pour le standard sur un ensemble de sessions. Les standards étaient encadrés par des échantillons qui ne sont pas reportés ici. Dans ce diagramme, $i=3$ et $\Delta M=-1$. Les barres d'erreur reportées sont les 2SD instrumentaux (reproductibilité interne).

2.4.3.3. Fractionnement lors de la procédure ou formation d'hydrures ?

Certains auteurs (ex: Kruijer *et al.*, 2013) rapportent un fractionnement indépendant de la masse du ^{183}W , qu'ils observent pour des échantillons synthétiques (standard maison) après leur avoir fait subir une procédure de purification du W suivie par une analyse MC-ICPMS. Ces auteurs attribuent le fractionnement indépendant de la masse mesuré à un effet affectant les isotopes impairs plus que les isotopes pairs lors de la préparation des échantillons. Ils incriminent notamment les processus de redissolution des échantillons après évaporation. Nous pourrions craindre que de tels processus engendrant des fractionnements indépendants de la masse puissent engendrer aussi des fractionnements dépendants de la masse (qui seraient corrigés par la normalisation interne dans les études portant sur les effets radiogénique et nucléosynthétiques). Dans l'étude que nous présentons ici, nous n'avons pas observé de tels effets. Les matrices dopées au standard NIST 3163 ne présentent pas de fractionnement dépendant de la masse après les étapes d'évaporation-dissolution, et nous n'avons pas non plus noté de fractionnement indépendant de la masse significatif et reproductible lors de l'analyse ICP-MS. En revanche, un modèle simple (Figure 2.11) de formation d'hydrures permet de montrer que, dans l'ICP-MS, une modification du rapport WH^+/W^+ l'ordre de 10 ppm est susceptible d'entraîner des variations des rapports isotopiques mesurés similaires à celles observées par Kruijer *et al.* (2013).

Pour ce modèle, nous avons estimé que la formation d'hydrures de W se répartissait sur chaque isotope de façon proportionnelle à l'abondance de l'isotope.

Dans chaque détecteur de l'ICP-MS à la masse m , la formation d'hydrures dans le plasma modifie donc le signal comme suit :

$$A(m)_{\text{mesuré}} = A(m)_{\text{réel}} (1 - h) + h A(m - 1)_{\text{mesuré}}$$

avec $A(m)$ l'abondance mesurée de l'isotope de masse m et h la proportion de W sous forme d'hydrures.

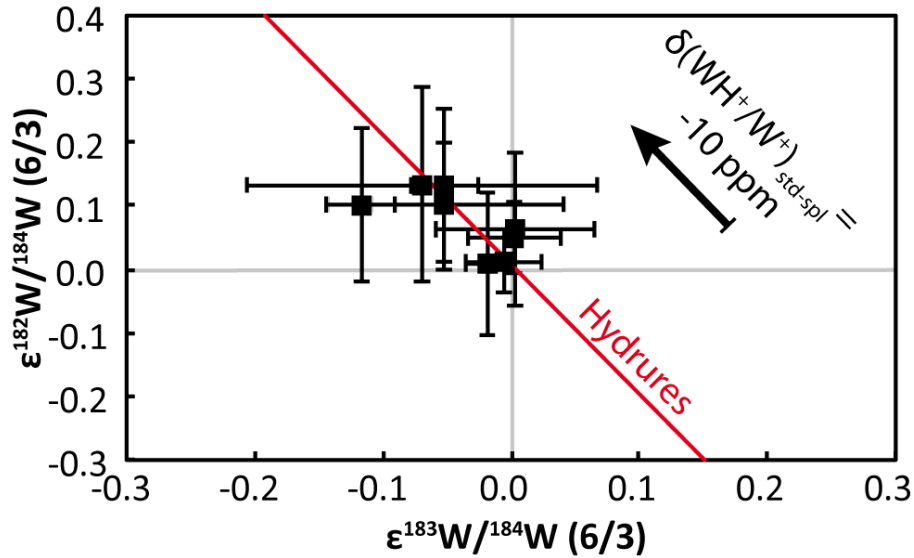


Figure 2.11 : Effet de la formation d'hydrures sur une analyse isotopique du W. Lorsque le taux d'hydrures varie légèrement entre l'échantillon et le standard, un fractionnement non dépendant de la masse est observé, qui peut être confondu avec un enrichissement ou appauvrissement en ^{183}W . Il s'agit en fait d'un artéfact lié à la formation de WH^+ dans le plasma.

2.4.3.4. Comparaison avec la littérature

Il existe peu d'études portant sur l'analyse des isotopes stables du tungstène (Irisawa et Hirata, 2006; Irisawa, 2007). (Irisawa, 2007) a analysé des échantillons terrestres et extra-terrestres, et parmi eux la météorite de fer Gibeon, facilement disponible pour des études scientifiques, et que nous avons ré-analysée pour comparaison. Pour comparer nos données à celles présentées par Irisawa, il nous a fallu recalculer les barres d'erreur de son étude (initialement données en 2SE instrumental) pour les transformer en 2SD . La Figure 2.12 montre que nos nouvelles données obtenues pour la météorite Gibeon sont en accord avec celles d'Irisawa, mais présentent des barres d'erreur plus petites qui permettent de résoudre des fractionnements dépendants de la masse beaucoup plus faibles. Nous observons un

léger enrichissement en isotopes lourds qui n'était pas observable avec les techniques analytiques utilisées par Irisawa.

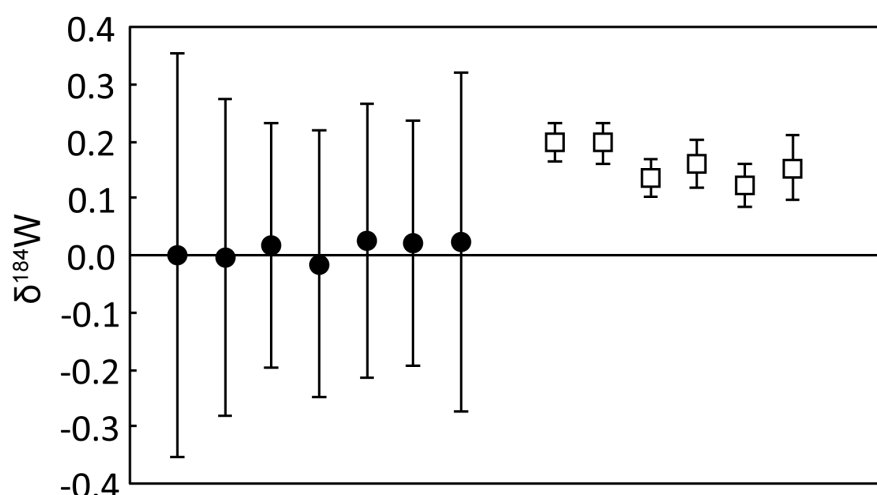


Figure 2.12 : Comparaison des $\delta(^{184}\text{W}/^{183}\text{W})$ mesurés pour la météorite de fer Gibeon (IVA) avec celles de la littérature. Les points noirs sont les valeurs d'Irisawa (2007). Les carrés sont les valeurs obtenues dans cette étude. Les barres d'erreur sont reportées en 2SD.

2.4.3.5. Variabilité isotopiques dans les échantillons naturels

A cette étape, nous avons analysé quelques échantillons naturels de façon à avoir une idée de la variabilité du fractionnement dépendant de la masse naturel des isotopes du W. Nous avons donc traité une grande variété d'échantillons naturels, terrestres ou extra-terrestres : AGV-1 et AGV-2 (andésites), BE-N et BCR-1 (basaltes), W1 (diabase), G2 (granite), et PCC-1 (péridotite) ; mais aussi : Dhajala (chondrite ordinaire, H3.8), Allende (chondrite carbonée, CV3), Gibeon (météorite de fer, IVA).

Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.7 et les Figure 2.13, Figure 2.14 et Figure 2.15. Notons ici que les échantillons terrestres (Figure 2.13A) présentent uniquement un fractionnement dépendant de la masse, alors que pour les échantillons extra-terrestres (Figure 2.13B), s'ajoutent les « anomalies isotopiques », déjà bien connues : excès ou déficit de ^{182}W dû à la différenciation métal-silicate et à la désintégration radioactive du ^{182}Hf , et anomalies nucléosynthétiques. La Figure 2.15 montre que les réplicats d'analyse sur un échantillon sont parfaitement en accord entre eux. On observe aussi qu'il existe une certaine variabilité naturelle du fractionnement dépendant de la masse des isotopes du W, allant de -0,05 à +0,36 $\delta.\text{amu}^{-1}$ pour les échantillons analysés ici. En moyenne, PCC-1 présente la signature la plus légère (-0.05

$\pm 0.10 \text{ } \delta \cdot \text{amu}^{-1}$). Les échantillons basaltiques (BE-N, BCR-1, W1) présentent une signature très homogène : de $+0.09$ à $+0.13 \text{ } \delta \cdot \text{amu}^{-1}$ (en moyenne: $+0.10 \pm 0.04 \text{ } \delta \cdot \text{amu}^{-1}$). Les andésites AGV-1 et AGV-2 présentent les signatures les plus enrichies en isotopes lourds (de $+0.23$ à $+0.36 \text{ } \delta \cdot \text{amu}^{-1}$), alors que le granite G2 a une signature légère ($-0.01 \pm 0.06 \text{ } \delta \cdot \text{amu}^{-1}$), presque identique à celle du standard NIST 3163.

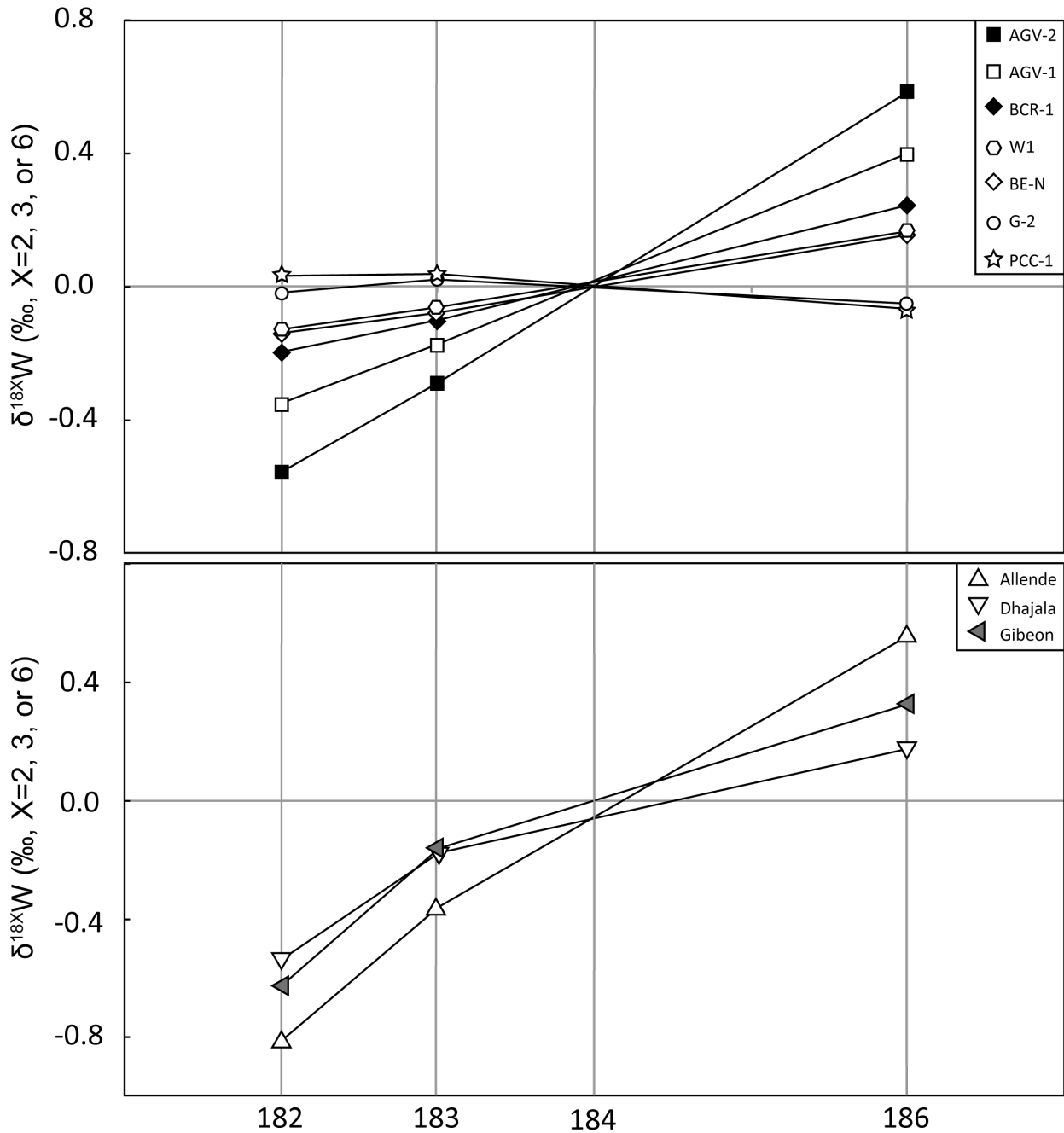


Figure 2.13 : $\delta^{18X}W$ (X=2, 3, or 6) mesurés pour les échantillons présentés dans ce chapitre et reportés en fonction de la masse. Pour des raisons de clarté, les barres d'erreur ne sont pas reportées sur la figure mais sont données dans le Tableau 2.7. A – Échantillons terrestres (Andésites (AGV-1, AGV-2), basaltes (BCR-1, BE-N), diabase (W1), granite (G-2) et péridotite (PCC-1)). B – Météorites (chondrite ordinaire (Dhajala, H3.8), chondrite carbonée (Allende, CV3) et météorite de fer (Gibeon, IVA)).

Nouveau protocole analytique pour l'étude des isotopes stables du W

Tableau 2.7 : Résultats obtenus pour les échantillons présentés dans cette étude (standards géologiques et météorites). Les rapports (8/9) entre parenthèses indiquent que les données sont normalisées par rapport à $^{178}\text{W}/^{179}\text{W} = 2.00287$ (Rosman et Taylor, 1998) lors de l'analyse.

	$\delta^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$	2SD	$\delta^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$	2SD	$\delta^{186}\text{W}/^{184}\text{W}$	2SD	$\delta(2/4)$ (amu ⁻¹)	2SD	$\delta(3/4)$ (amu ⁻¹)	2SD	$\delta(6/4)$ (amu ⁻¹)	2SD	δ, amu^{-1}	2SD
AGV-1	-0,48	0,12	-0,27	0,05	0,58	0,29	0,24	0,06	0,27	0,05	0,29	0,15	0,27	0,05
	-0,37	0,13	-0,18	0,06	0,44	0,31	0,19	0,07	0,18	0,06	0,22	0,16	0,20	0,04
	-0,44	0,10	-0,23	0,07	0,54	0,28	0,22	0,05	0,23	0,07	0,27	0,14	0,24	0,05
	-0,40	0,14	-0,19	0,05	0,46	0,32	0,20	0,07	0,19	0,05	0,23	0,16	0,21	0,04
	-0,50	0,12	-0,24	0,06	0,46	0,30	0,25	0,06	0,24	0,06	0,23	0,15	0,24	0,02
Mean													0,23	0,02
AGV-2	-0,75	0,14	-0,37	0,06	0,76	0,31	0,37	0,07	0,37	0,06	0,38	0,16	0,37	0,01
	-0,71	0,12	-0,38	0,05	0,66	0,27	0,36	0,06	0,38	0,05	0,33	0,14	0,36	0,05
	-0,66	0,14	-0,36	0,05	0,76	0,26	0,33	0,07	0,36	0,05	0,38	0,13	0,36	0,05
	-0,74	0,08	-0,38	0,06	0,70	0,36	0,37	0,04	0,38	0,06	0,35	0,18	0,37	0,03
	-0,62	0,12	-0,33	0,07	0,76	0,32	0,31	0,06	0,33	0,07	0,38	0,16	0,34	0,07
Mean													0,36	0,01
G2	-0,06	0,10	0,06	0,06	-0,06	0,25	0,03	0,05	-0,06	0,06	-0,03	0,13	-0,02	0,09
	-0,05	0,12	0,02	0,05	-0,11	0,39	0,02	0,06	-0,02	0,05	-0,06	0,20	-0,02	0,08
	0,00	0,08	0,01	0,05	-0,02	0,34	0,00	0,04	-0,01	0,05	-0,01	0,17	-0,01	0,01
	0,04	0,14	0,03	0,06	-0,06	0,34	-0,02	0,07	-0,03	0,06	-0,03	0,17	-0,03	0,01
	-0,06	0,12	0,00	0,06	-0,08	0,28	0,03	0,06	0,00	0,06	-0,04	0,14	0,00	0,07
Mean													-0,02	0,01
PCC-1	0,11	0,18	0,09	0,10	-0,02	0,36	-0,05	0,09	-0,09	0,10	-0,01	0,18	-0,05	0,08
	0,16	0,20	0,12	0,12	-0,22	0,40	-0,08	0,10	-0,12	0,12	-0,11	0,20	-0,10	0,04
	0,00	0,16	0,00	0,14	-0,04	0,42	0,00	0,08	0,00	0,14	-0,02	0,21	-0,01	0,02
Mean													-0,05	0,03
W1	-0,17	0,14	-0,04	0,06	0,32	0,34	0,08	0,07	0,04	0,06	0,16	0,17	0,09	0,12
	-0,16	0,13	-0,08	0,04	0,21	0,35	0,08	0,07	0,08	0,04	0,10	0,18	0,09	0,02
	-0,14	0,12	-0,09	0,05	0,20	0,38	0,07	0,06	0,09	0,05	0,10	0,19	0,09	0,03
	-0,16	0,14	-0,07	0,07	0,18	0,30	0,08	0,07	0,07	0,07	0,09	0,15	0,08	0,02
	-0,18	0,16	-0,10	0,07	0,14	0,34	0,09	0,08	0,10	0,07	0,07	0,17	0,09	0,03
Mean													0,09	0,01
BCR-1	-0,24	0,12	-0,12	0,05	0,31	0,22	0,12	0,06	0,12	0,05	0,16	0,11	0,13	0,05
	-0,24	0,12	-0,13	0,04	0,30	0,27	0,12	0,06	0,13	0,04	0,15	0,14	0,13	0,03
	-0,20	0,10	-0,10	0,06	0,24	0,26	0,10	0,05	0,10	0,06	0,12	0,13	0,11	0,02
	-0,32	0,12	-0,14	0,05	0,34	0,28	0,16	0,06	0,14	0,05	0,17	0,14	0,16	0,03
	-0,24	0,14	-0,15	0,07	0,34	0,26	0,12	0,07	0,15	0,07	0,17	0,13	0,15	0,05
Mean													0,14	0,01
BE-N	-0,18	0,08	-0,11	0,03	0,19	0,45	0,09	0,04	0,11	0,03	0,10	0,23	0,10	0,02
	-0,14	0,06	-0,09	0,03	0,26	0,50	0,07	0,03	0,09	0,03	0,13	0,25	0,10	0,06
	-0,20	0,10	-0,10	0,02	0,18	0,38	0,1	0,05	0,10	0,02	0,09	0,19	0,10	0,01
	-0,22	0,08	-0,10	0,04	0,18	0,42	0,11	0,04	0,10	0,04	0,09	0,21	0,10	0,02
	-0,14	0,06	-0,09	0,04	0,16	0,38	0,07	0,03	0,09	0,04	0,08	0,19	0,08	0,02
Mean													0,09	0,01
Allende	-0,82	0,06	-0,36	0,02	0,58	0,29	0,41	0,03	0,36	0,02	0,29	0,14	0,33	0,10
	-0,81	0,05	-0,35	0,02	0,55	0,30	0,40	0,03	0,35	0,02	0,28	0,15	0,32	0,10
	-0,81	0,06	-0,36	0,03	0,56	0,26	0,41	0,03	0,36	0,03	0,28	0,13	0,32	0,11
Mean													0,32	0,03
Dhajala	-0,51	0,08	-0,16	0,03	0,15	0,36	0,25	0,04	0,16	0,03	0,07	0,18	0,12	0,13
	-0,56	0,08	-0,19	0,03	0,21	0,37	0,28	0,04	0,19	0,03	0,10	0,19	0,15	0,13
Mean													0,13	0,05
Gibeon	-0,70	0,08	-0,20	0,03	0,51	0,60	0,35	0,04	0,20	0,03	0,25	0,30	0,23	0,07
	-0,73	0,06	-0,20	0,04	0,23	0,37	0,37	0,03	0,20	0,04	0,12	0,19	0,16	0,11
	-0,60	0,07	-0,13	0,03	0,36	0,51	0,30	0,04	0,13	0,03	0,18	0,26	0,16	0,07
	-0,61	0,08	-0,17	0,04	0,32	0,42	0,30	0,04	0,17	0,04	0,16	0,21	0,17	0,01
	-0,58	0,09	-0,12	0,04	0,33	0,73	0,29	0,05	0,12	0,04	0,16	0,37	0,14	0,06
	-0,53	0,09	-0,15	0,06	0,22	0,75	0,27	0,05	0,15	0,06	0,11	0,38	0,13	0,06
Mean													0,16	0,02

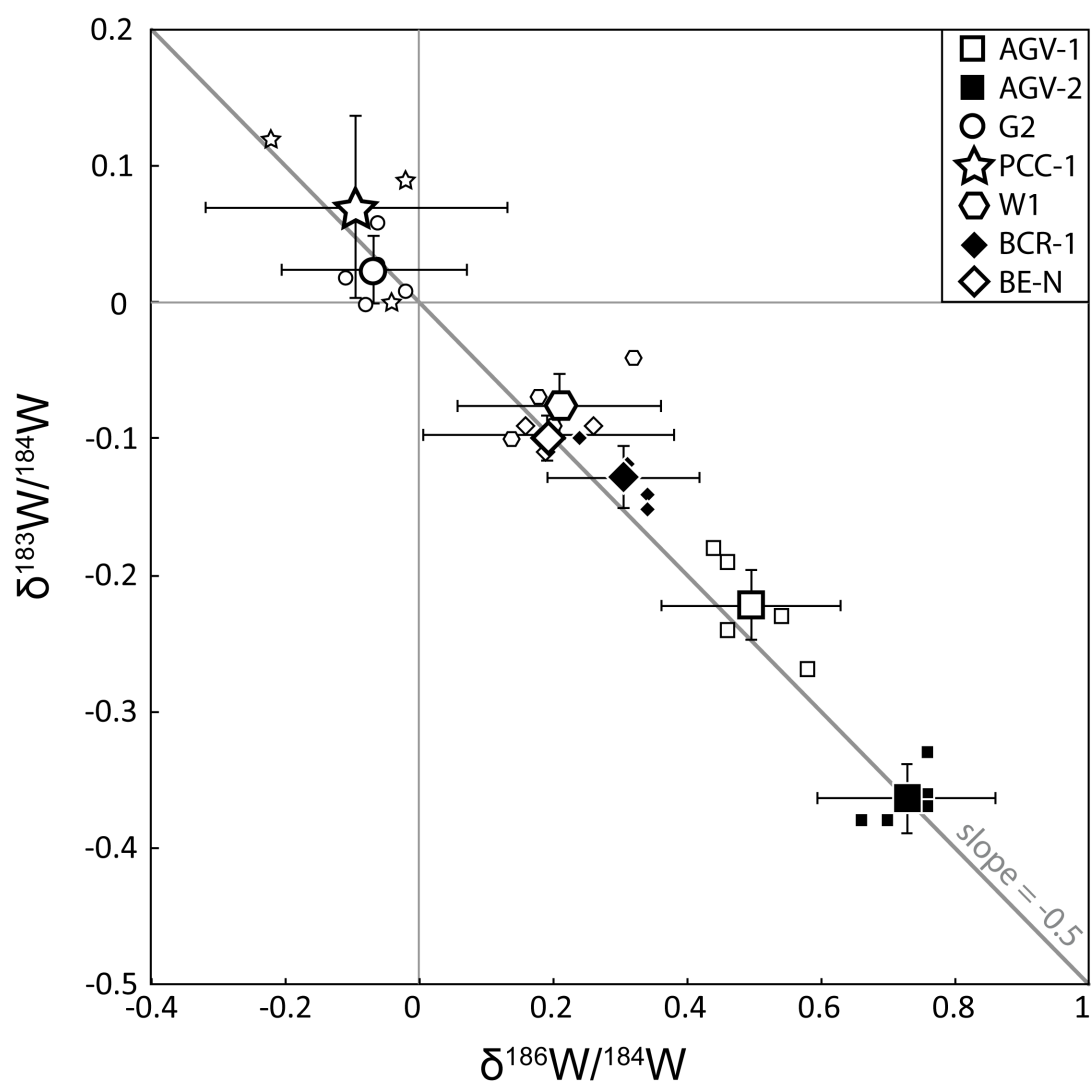


Figure 2.14 : Dans un diagramme à trois isotopes, les échantillons s'alignent le long de la droite de fractionnement théorique. Les petits symboles représentent chacune des analyses, les grands symboles représentent leur valeur moyenne.

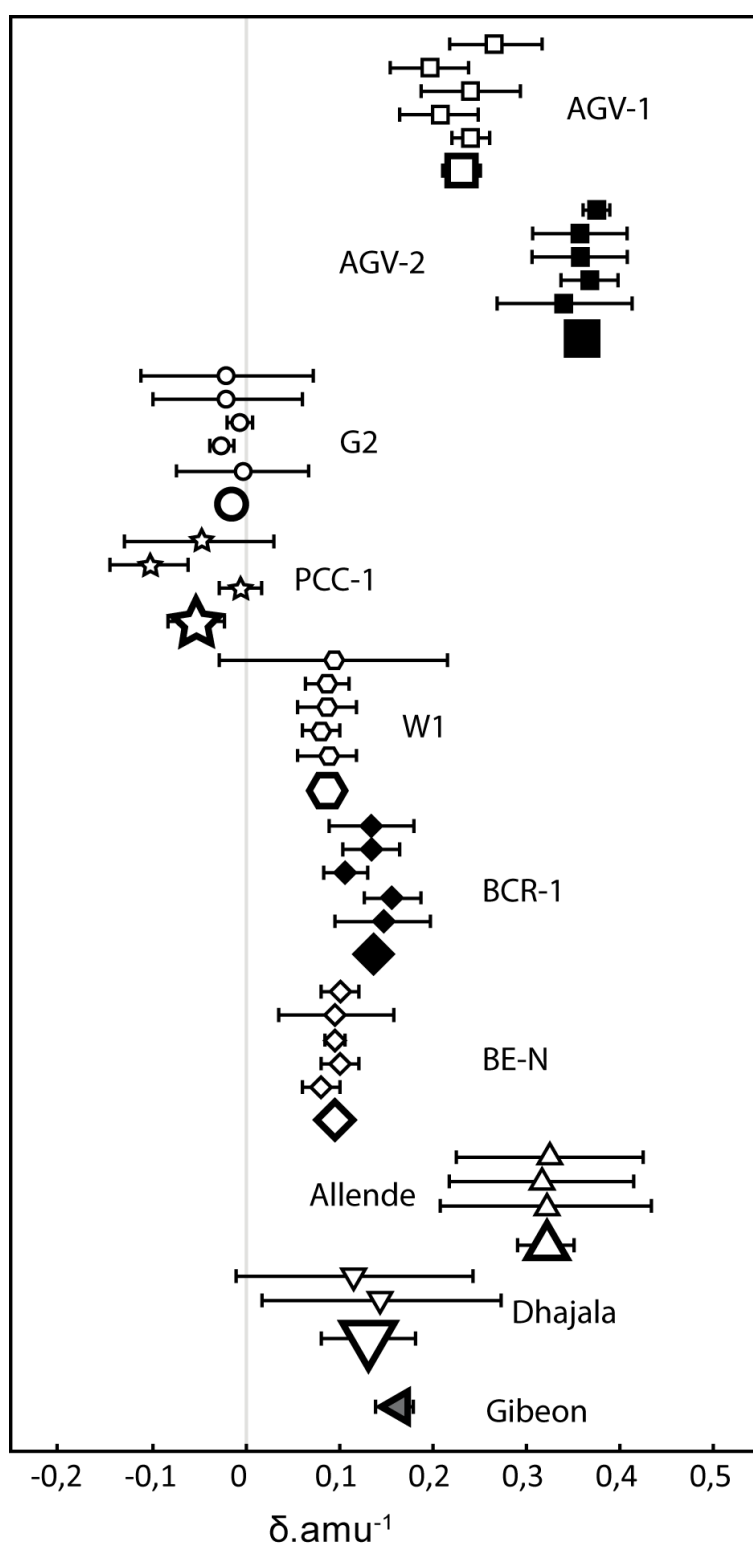


Figure 2.15 : Fractionnement des isotopes du W ($\delta^{184}\text{W}$) et reproductibilité pour des standards géologiques ignés, et quelques météorites. Chaque échantillon a été analysé de 2 à 6 fois. Les erreurs reportées sont les 1SD reportés par l'instrument pour chaque analyse.

2.5. *Conclusions*

Nous avons mis au point une nouvelle méthode permettant d'analyser les isotopes stables du W avec précision. La procédure a été modifiée à partir de protocoles analytiques existants sur résine échangeuse d'ions AG1-X8 (200-400 mesh), et elle est adaptée à une grande variété d'échantillons. Elle présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre (une seule étape qui peut être répétée si nécessaire), reproductible, avec un rendement de 100%. De plus elle n'induit aucun fractionnement isotopique sur colonne des échantillons analysés.

Nous avons aussi adapté le protocole d'analyse par MC-ICPMS des isotopes stables du W proposé par Irisawa et Hirata (2006). Nous avons choisi d'utiliser le rapport isotopique $^{178}\text{Hf}/^{179}\text{Hf}$ plutôt que le rapport $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ pour la normalisation et la correction du biais en masse instrumental car les incertitudes analytiques renvoyées par l'instrument étaient meilleures avec l'Hf. De plus, nous n'analysons pas le ^{180}W , il n'est donc pas gênant de doper nos échantillons avec de l'Hf. Toutefois, de façon à optimiser les mesures nous recommandons aux lecteurs de tester les deux normalisations et de choisir celle qui est la mieux adaptée à l'instrument utilisé et aux objectifs de l'étude envisagée. En effet, l'incertitude légèrement supérieure engendrée par une normalisation au Re ne perturbe pas l'interprétation des résultats et permettrait d'analyser le ^{180}Hf . Nos mesures, réalisées sur un Neptune Plus équipé de Jet Cones, ont montré une sensibilité de l'appareil 10 à 20 fois supérieure à celles des études précédentes.

Nouveau protocole analytique pour l'étude des isotopes stables du W

CHAPITRE III

-

LE FRACTIONNEMENT DEPENDANT DE LA MASSE DES ISOTOPES DU TUNGSTENE DANS LES ECHANTILLONS TERRESTRES ET EXTRA-TERRESTRES

*“Dans la nature, tout a toujours une raison.
Si tu comprends cette raison, tu n'as plus besoin de l'expérience.”*

Léonard de Vinci

Le fractionnement dépendant de la masse des isotopes du tungstène dans les échantillons terrestres et extra-terrestres.

3. Le fractionnement dépendant de la masse des isotopes du tungstène dans les échantillons terrestres et extra-terrestres.

3.1. Introduction

Le nouveau protocole expérimental et analytique que j'ai développé durant cette thèse ouvre la porte à un très grand nombre d'analyses et d'études. Il nous permettra pour la première fois d'analyser avec précision ce fractionnement isotopique dépendant de la masse dans des échantillons naturels. Outre l'effet de l'altération, auquel nous nous sommes particulièrement intéressés au cours de cette thèse et que je présenterai dans ce chapitre et dans le chapitre suivant, une grande variété de processus peut en effet affecter le tungstène, et potentiellement induire un fractionnement isotopique dépendant de la masse.

Avant de s'intéresser à ces processus, il est important de vérifier que des fractionnements isotopiques peuvent être observés dans des échantillons naturels terrestres et extra-terrestres. Nous avons déjà présenté un certain nombre de standards géologiques au chapitre précédent, qui montrent qu'une variabilité de la signature isotopique existe et qu'elle est mesurable avec les techniques actuelles (séparation chromatographique puis ICP-MS).

Dans ce chapitre, je présente des résultats obtenus pour un certain nombre de météorites, que ce soient des chondrites ordinaires (H), des chondrites carbonées (CI, CM, CV, CO), des achondrites (eucrites) ou des météorites de fer.

3.2. Echantillons analysés

Nous avons sélectionné et analysé 15 chondrites, 8 météorites de fer et 2 eucrites. Ces échantillons et leurs principales caractéristiques sont présentés ci-après.

3.2.1. Chondrites

Les chondrites présentent une grande diversité de types pétrographiques, du type 1 - les plus altérées, au type 6 (ou 7 selon les auteurs, Figure 1.11) - les plus métamorphisées, et nous avons souhaité analyser des échantillons couvrant la totalité de cette gamme pour tester la variabilité isotopique. Ainsi, nous avons analysé des chondrites carbonées (types 1 à 3) et des chondrites ordinaires (types 3 à 6).

Le fractionnement dépendant de la masse des isotopes du tungstène dans les échantillons terrestres et extra-terrestres.

Chondrites carbonées :

De façon à évaluer l'effet de l'altération sur le fractionnement des isotopes stables du W dans les chondrites, nous avons sélectionné 7 chondrites carbonées présentant des degrés d'altération variables, exprimés notamment par leur type pétrographique variant de 1 à 3.

- Orgueil (CI₁) : chute du 14 mai 1864 (France). Cette météorite fait partie du groupe des CI (échantillon type : Ivuna), considéré comme représentatif de la composition chimique du système solaire primitif (sauf pour les éléments volatils). Orgueil est très altérée, présentant de nombreux minéraux secondaires : serpentine, saponite, ferrihydrite, carbonates, oxydes (Buseck et Hua, 1993; Tomeoka et Buseck, 1988). Selon Bland *et al.* (2009), l'altération dans les CI est isochimique, comme tendrait à le prouver l'absence de fractionnement entre les différents éléments solubles.
- Murchison (CM₂) : chute du 28 septembre 1969 (USA). C'est une chondrite du groupe des CM (échantillon type : Murray). De composition chimique très primitive, cette chondrite est aussi très altérée ; elle est notamment très riche en phyllosilicates. Là encore, l'altération semble isochimique Bland *et al.* (2009). De plus, cette chondrite est riche en molécules organiques complexes.
- NWA 6446 (CO₃) : trouvaille (Sahara, 2010). Cette chondrite a été très peu étudiée jusqu'à présent. Notons que les chondrites CO (échantillon type : Ornans), bien que de type pétrographique 3, présentent encore de nombreux silicates hydratés (serpentine) et des oxydes de fer (Zolensky *et al.*, 1993). Ces météorites présentent des traces de circulation de fluide, mais l'amplitude de cette circulation est considérée comme faible (Keller et Buseck, 1990).

- Allende (CV₃) : chute du 8 février 1969 (Mexique). La masse totale retrouvée très importante (2 tonnes) et son caractère primitif (peu altérée, peu métamorphisée) en font une météorite très étudiée. C'est notamment grâce aux CAI extraites d'Allende qu'a été déterminé le rapport $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ initial du système solaire (Burkhardt *et al.*, 2008, 2012; Kleine *et al.*, 2005a), pouvant servir de référence pour l'utilisation du radiochronomètre ^{182}Hf - ^{182}W . Toutefois, il est important de noter ici que la chondrite d'Allende a été soumise à des circulations de fluides sur son corps parent, comme en témoignent des minéraux secondaires (pentlandite, magnétite, (Krot *et al.*, 1998a)). Allende appartient au sous-groupe des CV oxydées de type A (CV_{oxA}, voir encadré 5).

5 Classification des CV3

Les chondrites CV3 (échantillon type : Vigarano) présentent des lithologies très variées, notamment associées à des degrés divers d'altération aqueuse. Pour cette raison, elles ont été classées en 3 sous-groupes : les CV3_{red}, CV3_{oxA} et CV3_{oxB} (Krot *et al.*, 1998b; Mccween, 1977; Weisberg *et al.*, 1997).

CV3_{red} : CV3 « réduites », elles sont riches en métal, en troilite et en chondres (matrice/chondres = 0,5 à 0,6). Elles présentent peu ou pas de minéraux secondaires et sont donc peu altérées.

CV3_{oxA} : CV3 « oxydées du groupe d'Allende », elles sont plus riches en matrice (matrice/chondres = 0,6 à 0,7), plus riches en fer et en sodium, et présentent d'évidentes traces d'altération (phyllosilicates, magnétite, sulfures de Fe et Ni, awaruite – métal – riche en nickel).

CV3_{oxB} : CV3 « oxydées du groupe de Bali ». Ces chondrites sont encore plus altérées, présentent de nombreux minéraux secondaires (phyllosilicates, magnétite) et ont un rapport matrice/chondre autour de 0.7 à 1.2.

- Axtell (CV₃) : trouvaille (USA, 1943). Cette chondrite appartient au même groupe qu'Allende, avec laquelle elle partage de nombreuses caractéristiques. Toutefois, elle est plus altérée, présentant par exemple des phyllosilicates (Krot *et al.*, 1998a, 1998b; Weisberg *et al.*, 1997). Axtell appartient au sous-groupe des CV oxydées de type B (CV_{oxB}, voir encadré 5).

- Vigarano (CV₃) : chute du 22 janvier 1910 (Italie). Comme Allende et Axtell, c'est une CV, mais elle présente beaucoup moins de traces d'altération (Lee *et al.*, 1996; Weisberg *et al.*, 1997), et semble donc plus primitive. Elle est classée comme CV réduite (CV_{red}, voir encadré 5).

Le fractionnement dépendant de la masse des isotopes du tungstène dans les échantillons terrestres et extra-terrestres.

- NWA 3118 (CV3) : trouvaille (Sahara, 2003). Appartenant aussi au groupe des CV, le Royal Ontario Museum (Toronto) la classe comme une CV_{3red}, tout en précisant qu'elle est plus altérée que Vigarano. Ceci est confirmé par l'étude menée par Bunch et Wittke (Meteoritical Bulletin #89, 2005) qui ont observé quelques produits d'altération mineurs et ont noté l'absence de métal dans la matrice.

Chondrites ordinaires :

Parmi les chondrites ordinaires, nous avons sélectionné 8 chondrites de type H, considérées aujourd'hui comme provenant d'un même corps parent (ex : Monnereau *et al.*, 2013). Elles présentent des types pétrographiques différents, caractérisés chacun par un assemblage minéralogique particulier. Il est aujourd'hui admis que ces différents types pétrographiques sont liés à des degrés de métamorphisme variables. Ces chondrites sont reportées dans le Tableau 3.1, des moins métamorphisées aux plus métamorphisées.

Tableau 3.1 : Chondrites ordinaires des type H analysées dans notre étude.

Chondrite	Type pétrographique	Chute/trouvaille
Dimmit	H3.7	trouvaille (USA, 1942)
Dhajala	H3.8	chute du 28 janvier 1976 (Inde)
Ste Marguerite	H4	chute du 8 juin 1962 (France)
Villedieu	H4	trouvaille (France, 1890)
Nadiabondi	H5	chute du 27 juillet 1956 (Burkina Faso)
Pultusk	H5	chute du 30 janvier 1868 (Pologne)
Kernouvé	H6	chute du 22 mai 1869 (France)
Estacado	H6	trouvaille (USA, 1883)

L'étude de cette série d'échantillons nous permettra d'étudier l'effet du métamorphisme sur le fractionnement des isotopes stables du W.

3.2.2. Météorites de fer

Les météorites de fer présentent elles-aussi un intérêt certain dans l'étude du fractionnement des isotopes stables du W. En effet, l'affinité du W avec le métal (il est modérément sidérophile) implique qu'il a été largement affecté par les réactions d'équilibration entre métal et silicates. L'étude des météorites de fer pourrait permettre d'évaluer si la différenciation métal-silicates fractionne les isotopes stables du W.

Les météorites de fer sont classées selon deux grands groupes : on distingue les météorites dites magmatiques des météorites dites non-magmatiques. Les météorites magmatiques sont issues de la cristallisation fractionnée d'un liquide riche en métal lors de la différenciation d'un planétésimal (Haack et Scott, 1993; Jones et Malvin, 1990; Wasson et Kallemeyn, 2002; Wasson et Richardson, 2001). Les météorites non-magmatiques, quant à elles, sont généralement considérées comme issues de liquides générés lors d'impacts (Choi *et al.*, 1995; Wasson *et al.*, 1980; Wlotzka et Jarosewich, 1977) ou encore comme issues de cristallisation fractionnée dans de petits corps incomplètement différenciés (Benedix *et al.*, 2000; Kracher, 1982, 1985; McCoy *et al.*, 1993). Dans cette étude, nous avons étudié 5 météorites magmatiques et 3 météorites non magmatiques (Tableau 3.2).

Tableau 3.2 : Météorites de fer analysées dans notre étude.

Météorites magmatiques		Météorites non-magmatiques	
Nom	Groupe	Nom	Groupe
Grant	IIIAB	Mundrabilla	IIICD
Gibeon	IVA	Toluca	IAB
Muonionalusta	IVA	Seymchan	IIE
Duel Hill	IVA		
Tawallah Valley	IVB		

3.2.3. Eucrites

De façon à étudier la partie silicatée d'un astéroïde différencié, nous avons aussi analysé 2 eucrites : Juvinas et Bouvante. Ce sont deux brèches monomictes de matériel basaltique (Christophe Michel-Lévy *et al.*, 1980, 1987). Toutes deux présentent en majorité des assemblages de pigeonite (pyroxène) et de plagioclase. Juvinas présente des cristaux de dimensions hétérogènes, une structure peu compacte. Cette eucrite est considérée comme appartenant au groupe principal des eucrites (Main Group Eucrites, (Mittlefehldt *et al.*, 1999)), considéré comme représentant un liquide primaire ou résiduel (Mittlefehldt *et al.*, 1999). Bouvante, au contraire, présente de petits grains de dimensions homogènes, et sa structure est relativement compacte. Elle appartient à la série « de Stannern », plus riche en alcalins et en lithophiles incompatibles. Bouvante est considérée comme représentant un liquide issu d'un très faible taux de fusion partielle (Consolmagno et Drake, 1977), car de toutes les eucrites, elle est la plus riche en incompatibles et notamment en terres rares légères (LREE). Notons ici que le

Le fractionnement dépendant de la masse des isotopes du tungstène dans les échantillons terrestres et extra-terrestres. spectre de terres rares de Bouvante est très fractionné, avec un enrichissement en LREE, alors que celui de Juvinas est beaucoup plus plat (Figure 3.1).

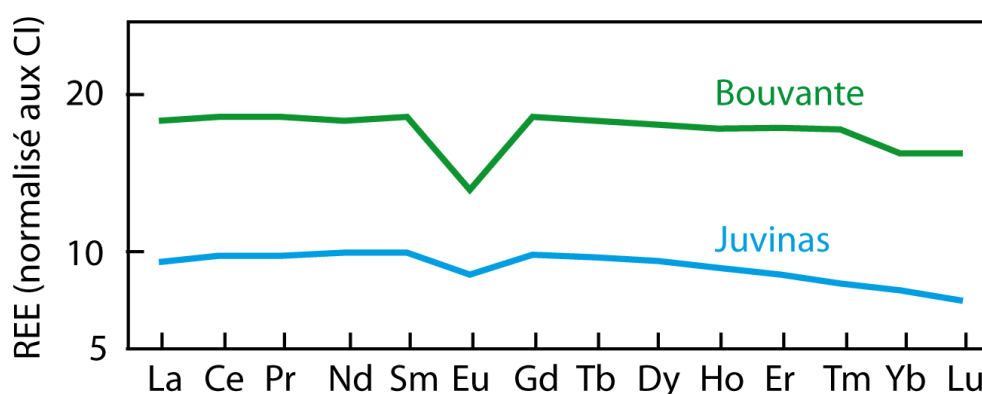


Figure 3.1 : Spectres de terres rares de Bouvante et Juvinas. Modifié d'après la littérature (Shimizu et Masuda, 1986; Treiman, 1997).

L'analyse de ces 25 échantillons de météorites nous permettra tout d'abord de déterminer la gamme des variations observables dans notre système solaire concernant le fractionnement des isotopes stables du W. Nous nous intéresserons ensuite plus particulièrement aux résultats obtenus pour les météorites de fer, avant de discuter plus en détails les chondrites, ordinaires et carbonées.

3.3. Résultats

Le Tableau 3.3 récapitule l'ensemble des résultats obtenus pour les échantillons de météorites analysés.

Les échantillons présentent des fractionnements isotopiques similaires à ceux observés pour les échantillons terrestres présentés dans le chapitre précédent. En effet, ils varient de $-0,03 \pm 0,10 \delta.amu^{-1}$ (Bouvante) à $+0,40 \pm 0,06 \delta.amu^{-1}$ (Axtell).

Les chondrites ordinaires de type H présentent des signatures isotopiques homogènes, variant de $0,00 \pm 0,02 \delta.amu^{-1}$ à $+0,17 \pm 0,09 \delta.amu^{-1}$, alors que les chondrites carbonées présentent une variabilité beaucoup plus importante ($+0,04 \pm 0,08 \delta.amu^{-1}$ à $+0,57 \pm 0,06 \delta.amu^{-1}$). Les météorites de fer (magmatiques et non magmatiques) ont elles-aussi une signature très variable ($-0,01 \pm 0,03 \delta.amu^{-1}$ à $+0,32 \pm 0,05 \delta.amu^{-1}$). Cette signature est beaucoup moins variable si l'on ne considère que les météorites de fer magmatiques, dont la signature varie de $-0,01 \pm 0,03 \delta.amu^{-1}$ à $+0,17 \pm 0,07 \delta.amu^{-1}$.

Dans le détail, notons que les chondrites carbonées présentent des rapports Hf/W proche du rapport chondritique canonique des CI ($1,13 \pm 0,08$, (Palme et Beer, 1993)) : les rapports Hf/W sont pour la plupart compris entre 0,77 et 1,06, avec un rapport à 0,56 pour NWA 3118. Le fractionnement isotopique par rapport au standard est très variable : certains échantillons sont peu fractionnés, comme NWA 3118 ($\delta = 0,08 \pm 0,03$) ou NWA 6446 ($\delta = 0,04 \pm 0,08$), alors que d'autres présentent des signatures enrichies en isotopes lourds (Axtell : $\delta = 0,57 \pm 0,06$, Allende : $\delta = 0,32 \pm 0,07$).

Les météorites de fer magmatiques semblent avoir une signature isotopique en W homogène. Burkhardt *et al.* (2014) parviennent à la même conclusion avec les isotopes du Mo. Au contraire, les météorites de fer non-magmatiques ont une signature beaucoup moins homogène, Toluca (IAB) ayant une signature isotopique similaire à (voire un peu plus légère que) celle des météorites magmatiques, alors que Mundrabilla (IIICD) et Seymchan (IIE) ont une signature plus enrichie en isotopes lourds.

Quant aux eucrites, la différence observée entre les deux échantillons analysés implique une importante variabilité des signatures isotopiques de leur corps parent. Toutefois, il est difficile d'en dire plus sans analyser un nombre plus important d'échantillons.

Le W et le molybdène (Mo) ont des propriétés chimiques et thermodynamiques similaires. Il est donc particulièrement intéressant de rapprocher les résultats obtenus de ceux présentés par Burkhardt *et al.* (2014). En effet, ces auteurs ont étudié le fractionnement des isotopes stables du molybdène (Mo) sur un ensemble d'échantillons de nature semblable à ceux présentés ci-dessus.

Le fractionnement dépendant de la masse des isotopes du tungstène dans les échantillons terrestres et extra-terrestres.

Tableau 3.3 : Signatures isotopiques en W stable pour les météorites analysées dans cette étude.

	$\delta(^{184}\text{W}/^{183}\text{W})$ /1	2SE	$\delta(^{186}\text{W}/^{183}\text{W})$ /3	2SE	$\delta(^{183}\text{W}/^{184}\text{W})$ /-1	2SE	$\delta(^{186}\text{W}/^{184}\text{W})$ /2	2SE	$\delta.\text{amu}^{-1}$	2SD
Chondrites Carbonées										
Orgueil - CI	0,15	0,03	0,13	0,0	0,15	0,01	0,12	0,01	0,14	0,04
	0,17	0,03	0,14	0,0	0,17	0,01	0,13	0,01		
Murchison - CM2	0,22	0,03	0,22	0,0	0,22	0,01	0,22	0,01	0,23	0,02
	0,24	0,03	0,23	0,0	0,24	0,01	0,23	0,01		
NWA 6446 - CO3	0,07	0,03	0,08	0,0	0,07	0,01	0,09	0,01	0,04	0,08
	-0,01	0,03	0,01	0,0	-0,01	0,01	0,02	0,01		
Allende - CV3	0,36	0,03	0,31	0,0	0,36	0,01	0,29	0,01	0,32	0,07
	0,35	0,03	0,30	0,0	0,35	0,01	0,28	0,01		
Axtell - CV3	0,62	0,03	0,60	0,0	0,62	0,01	0,59	0,01	0,57	0,06
	0,56	0,03	0,55	0,0	0,56	0,01	0,54	0,01		
Vigarano - CV3	0,18	0,03	0,16	0,0	0,18	0,01	0,16	0,01	0,14	0,06
	0,12	0,03	0,11	0,0	0,12	0,01	0,10	0,01		
NWA 3118 - CV3	0,08	0,03	0,09	0,0	0,08	0,01	0,09	0,00	0,08	0,03
	0,06	0,02	0,08	0,0	0,06	0,01	0,09	0,00		
Chondrites ordinaires										
Dimmit - H3.7	0,13	0,03	0,12	0,0	0,13	0,01	0,11	0,01	0,11	0,12
	0,10	0,04	0,09	0,0	0,10	0,01	0,08	0,01		
	0,18	0,12	0,13	0,1	0,18	0,03	0,10	0,07		
Dhajala - H3.8	0,16	0,10	0,10	0,1	0,16	0,02	0,07	0,06	0,17	0,09
	0,19	0,08	0,13	0,0	0,19	0,02	0,10	0,06		
Ste. Marguerite - H4	0,06	0,21	0,05	0,1	0,06	0,05	0,05	0,09	0,09	0,08
	0,03	0,05	0,00	0,1	0,03	0,01	-0,01	0,07		
	0,09	0,18	0,06	0,1	0,09	0,04	0,05	0,08		
	0,13	0,04	0,06	0,1	0,13	0,01	0,02	0,08		
Villedieu - H4	0,03	0,03	0,03	0,0	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,06
	-0,02	0,05	-0,04	0,1	-0,02	0,01	-0,05	0,11		
	0,01	0,03	0,02	0,0	0,01	0,01	0,02	0,01		
	-0,03	0,03	-0,04	0,2	-0,03	0,01	-0,05	0,16		
Nadiabondi - H5	0,12	0,04	0,08	0,0	0,12	0,01	0,06	0,05	0,08	0,07
	0,05	0,08	0,05	0,0	0,05	0,02	0,04	0,04		
	0,10	0,05	0,07	0,0	0,10	0,01	0,06	0,06		
	0,01	0,06	0,04	0,0	0,01	0,01	0,06	0,04		
Pultusk - H5	0,07	0,03	0,07	0,0	0,07	0,01	0,08	0,01	0,09	0,07
	0,11	0,10	0,17	0,1	0,11	0,02	0,19	0,12		
	0,11	0,03	0,10	0,0	0,11	0,01	0,09	0,01		
	0,14	0,07	0,11	0,1	0,14	0,02	0,10	0,08		
Kernouvé - H6	0,09	0,04	0,06	0,0	0,09	0,01	0,04	0,05	0,09	0,05
	0,09	0,05	0,06	0,0	0,09	0,01	0,04	0,06		
Estacado – H6	0,02	0,03	0,00	0,0	0,02	0,01	-0,01	0,01	0,09	0,05
	0,00	0,03	-0,01	0,0	0,00	0,01	-0,01	0,01		

	$\delta(^{184}\text{W}/^{183}\text{W})$ /1	2SE	$\delta(^{186}\text{W}/^{183}\text{W})$ /3	2SE	$\delta(^{183}\text{W}/^{184}\text{W})$ /-1	2SE	$\delta(^{186}\text{W}/^{184}\text{W})$ /2	2SE	$\delta.\text{amu}^{-1}$	2SD
									0,00	0,02
Météorites de fer magmatiques										
Grant - IIIAB	0,03	0,07	0,03	0,0	0,03	0,02	0,03	0,01		
	0,19	0,05	0,14	0,1	0,19	0,01	0,12	0,08		
	0,11	0,08	0,04	0,1	0,11	0,02	0,00	0,06		
	0,14	0,04	0,09	0,0	0,14	0,01	0,07	0,05		
	0,06	0,05	-0,01	0,1	0,06	0,01	-0,04	0,08		
									0,10	0,13
Gibeon - IVA	0,13	0,05	0,16	0,1	0,13	0,01	0,18	0,08		
	0,17	0,05	0,17	0,1	0,17	0,01	0,16	0,07		
	0,20	0,07	0,24	0,1	0,20	0,02	0,25	0,09		
	0,12	0,09	0,15	0,1	0,12	0,02	0,16	0,12		
	0,20	0,05	0,14	0,0	0,20	0,01	0,12	0,06		
	0,15	0,08	0,14	0,1	0,14	0,02	0,13	0,12		
									0,17	0,07
Muonionalusta - IVA	0,16	0,05	0,10	0,1	0,16	0,01	0,07	0,07		
	0,11	0,05	0,07	0,0	0,11	0,01	0,05	0,05		
	0,05	0,05	0,02	0,0	0,05	0,01	0,00	0,06		
									0,10	0,10
Duel Hill - IVA	0,00	0,05	-0,01	0,0	0,00	0,01	-0,01	0,01		
	0,02	0,06	0,00	0,0	0,02	0,01	-0,01	0,01		
									-0,01	0,03
Tawallah Valley - IVB	0,12	0,03	0,09	0,0	0,12	0,01	0,07	0,01		
	0,17	0,05	0,14	0,0	0,17	0,01	0,12	0,06		
	0,14	0,02	0,10	0,0	0,14	0,01	0,08	0,01		
	0,18	0,05	0,18	0,1	0,18	0,01	0,17	0,10		
									0,12	0,08
Météorites de fer non-magmatiques										
Toluca - IAB	-0,01	0,04	-0,01	0,0	-0,01	0,01	-0,02	0,01		
	-0,01	0,03	-0,03	0,0	-0,01	0,01	-0,04	0,01		
									-0,02	0,02
Seymchan - IIE	0,32	0,05	0,28	0,0	0,32	0,01	0,26	0,04		
	0,33	0,04	0,32	0,1	0,33	0,01	0,32	0,08		
									0,32	0,05
Mundrabilla - IIICD	0,21	0,03	0,18	0,0	0,21	0,01	0,17	0,01		
	0,23	0,03	0,20	0,0	0,23	0,01	0,19	0,01		
									0,19	0,05
Eucrites										
Bouvante	0,03	0,10	0,08	0,1	0,03	0,02	0,10	0,09		
	-0,02	0,09	0,01	0,0	-0,02	0,02	0,03	0,05		
	-0,05	0,07	-0,03	0,1	-0,05	0,02	-0,01	0,07		
	-0,07	0,07	-0,05	0,0	-0,07	0,02	-0,04	0,06		
									-0,03	0,10
Juvinas	0,41	0,10	0,43	0,1	0,41	0,02	0,44	0,11		
	0,40	0,08	0,46	0,1	0,40	0,02	0,49	0,11		
									0,40	0,06

3.4. Composition isotopique de la nébuleuse solaire

De façon similaire à ce que Burkhardt *et al.* (2014) ont observé pour les isotopes du Mo, nous observons une homogénéité dans les signatures en W stable des chondrites ordinaires, de certaines chondrites carbonées et de la plupart des météorites de fer analysées. Burkhardt *et al.* (2014) ont interprété cette homogénéité comme reflétant la composition isotopique de la nébuleuse solaire. En effet, en considérant un coefficient de partage du Mo entre métal et silicate très élevé (>100) aux températures de la différenciation planétaire, ces auteurs ont montré que la différenciation d'un corps chondritique avait pour conséquence la formation d'un noyau métallique ayant une signature isotopique en Mo très proche de celle de la chondrite de départ ($<0,02\%$), impossible à distinguer de celle de la chondrite avec la précision analytique actuelle.

En considérant que le Mo et le W ont des comportements proches en ce qui concerne la différenciation métal-silicate (Burkemper, 2013; Walter et Thibault, 1995), on s'attend à ce que les météorites de fer magmatiques et les chondrites présentent la même signature isotopique. C'est effectivement ce qui est observé pour le W sur la Figure 3.2. Nous estimons ainsi que le système solaire interne primitif a une composition isotopique en W stable de $+0,10 \pm 0,03 \text{ } \delta.\text{amu}^{-1}$ (2SE), calculé à partir des chondrites ordinaires (chutes) et des météorites de fer magmatiques.

Cette valeur pourra donc être utilisée comme composition isotopique pour les modélisations des processus fractionnant les signatures isotopiques dans les échantillons.

Outre les signatures similaires pour la plupart des chondrites analysées et les météorites de fer magmatiques, cette figure montre aussi une hétérogénéité des signatures isotopiques en W pour les météorites de fer non-magmatiques et pour les chondrites carbonées, notamment au sein du groupe des CV3.

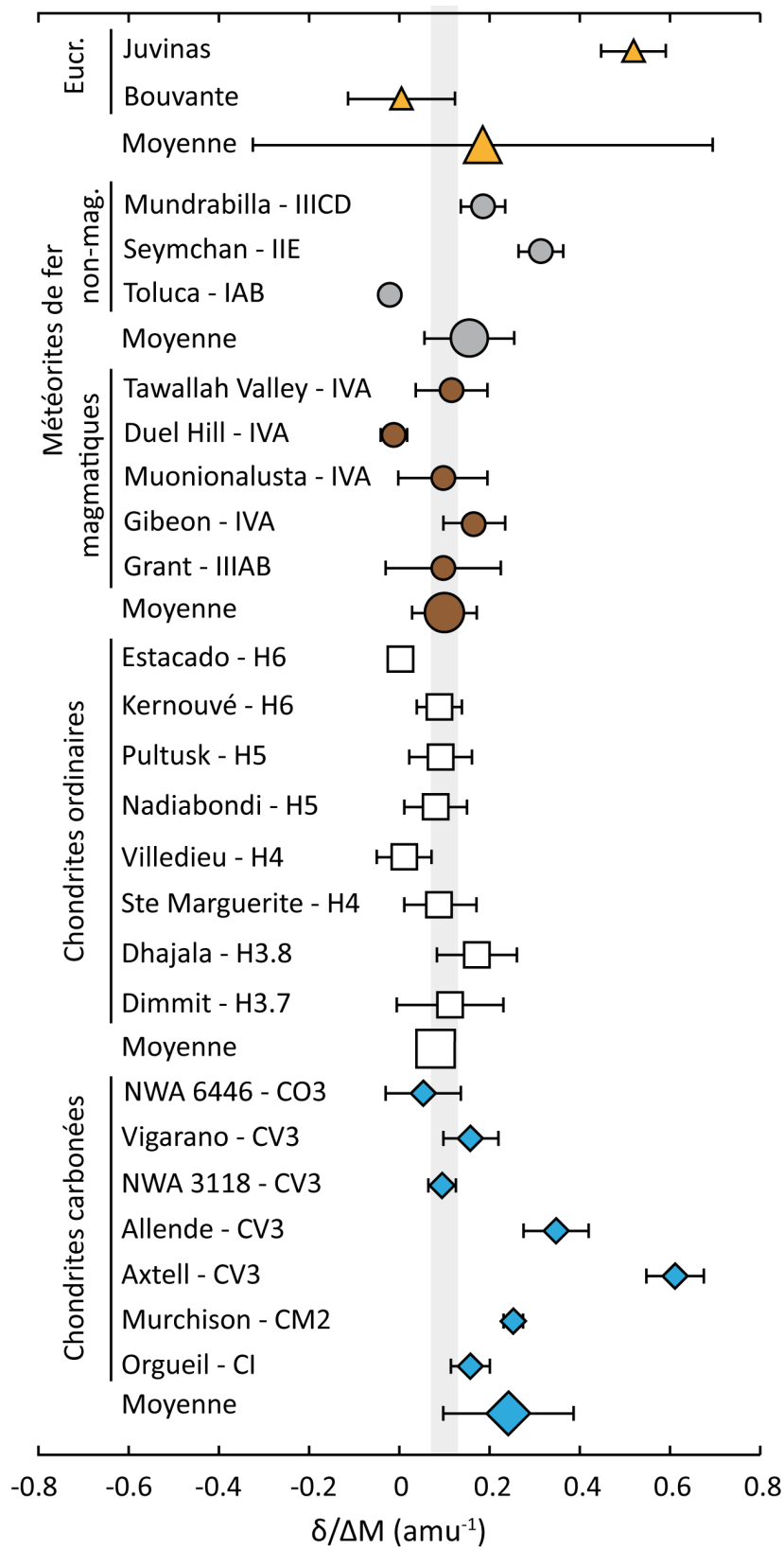


Figure 3.2 : Fractionnement des isotopes du W observé pour les météorites analysées dans cette étude.

Le fractionnement dépendant de la masse des isotopes du tungstène dans les échantillons terrestres et extra-terrestres.

3.5. *Météorites de fer magmatiques et non-magmatiques : deux signatures distinctes ?*

Pour mieux comprendre les observations concernant les météorites de fer, nous nous intéresserons aux modèles de formation proposés pour les séries magmatiques et non-magmatiques. Notons ici que les interprétations proposées dans ce qui suit sont basées sur un ensemble limité de données et qu'elles demandent à être confirmées par l'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons.

3.5.1. *Modèles de formation des météorites de fer*

Les météorites magmatiques : des noyaux de petits astéroïdes

Les météorites magmatiques sont aujourd'hui considérées comme issues de la cristallisation fractionnée d'un liquide métallique, probablement dans le noyau d'un astéroïde (Campbell et Humayun, 2005; Haack et McCoy, 2003; Scott et Wasson, 1975; Scott, 1972). En conséquence, chaque groupe de météorites de fer magmatiques proviendrait d'un astéroïde différent. Cela permet notamment d'expliquer la diversité des compositions chimiques (majeurs et traces) et minéralogiques de ces météorites.

Sur les 13 principaux groupes de météorites de fer, 10 groupes sont des météorites magmatiques : IC, IIAB, IIC, IID, IIIAB, IIIE, IIIF, IVA, IVB et 'non-groupées'.

IAB et IIICD : un lien avec les winonaites ?

Les météorites de fer non-magmatiques IAB et IIICD ont des compositions chimiques relativement différentes de celles des météorites de fer magmatiques, avec notamment des gammes très étendues de concentrations en éléments traces sidérophiles. De plus, contrairement aux météorites de fer magmatiques, les IAB et IIICD ne présentent pas ou peu d'indices de cristallisation fractionnée. Enfin, la plupart des IAB et certaines IIICD présentent des inclusions de silicates, de composition grossièrement chondritique mais avec des textures recristallisées (Benedix *et al.*, 2000; Mittlefehldt *et al.*, 1999).

Si ces inclusions relient les IAB aux winonaites (achondrites primitives) par leurs compositions isotopiques (Clayton et Mayeda, 1996) en oxygène et par leur minéralogie, le lien entre IAB et IIICD est moins évident ; même s'il semble exister un continuum de composition en élément traces et en Ni entre IAB et IIICD, et des similitudes minéralogiques entre les inclusions de ces deux groupes de météorites (Choi *et al.*, 1995; Wasson et Kallemeyn, 2002).

Les modèles pour expliquer les observations effectuées sur ces groupes de météorites sont nombreux. Certains proposent une formation par impact (Choi *et al.*, 1995; Yugami *et al.*, 1997), d'autres invoquent des processus de fusion partielle à l'échelle d'un astéroïde (Benedix *et al.*, 1998; Kracher, 1982, 1985). Aujourd'hui, l'hypothèse qui fait le plus consensus est celle d'une mare de métal liquide se refroidissant en « surface » (à la base d'un méga-régolithe tiède) d'un astéroïde. Choi *et al.* (1995) ont proposé que les IAB et IIICD se soient formées par fusion du métal sur des astéroïdes riches en volatiles, et proposent un lien avec les chondrites carbonées.

Ruzicka (2014) présente une synthèse des scénarios proposés pour expliquer les observations dans les IAB et IIICD. Celles-ci sont résumées ci-dessous de façon à alimenter la discussion qui suit.

Les modèles exogènes de formation des IAB et IIICD

Ces modèles proposent que les IAB et IIICD se soient formées dans un contexte d'impacts violents qui ont entraîné une fusion partielle et un mélange de l'impacteur et du corps impacté (Choi *et al.*, 1995; Rasmussen, 1989; Wasson et Kallemeyn, 2002; Wasson *et al.*, 1980).

Mais il existe plusieurs problèmes avec ce modèle. Tout d'abord, les silicates associés aux IAB et IIICD ont une composition proche de celle des chondrites et ne présentent que peu de traces de fusion (Ruzicka, 2014). Ceci ne correspond pas à un scénario dans lequel plusieurs impacts sont en jeu. En effet, il faudrait que les impacts aient tous chauffé le corps dans la même gamme de températures, entre 920 et 1080°C (Wasson *et al.*, 1980), de façon à fondre le métal mais pas les silicates. De plus, on

Le fractionnement dépendant de la masse des isotopes du tungstène dans les échantillons terrestres et extra-terrestres. s'attendrait à un refroidissement rapide (Choi *et al.*, 1995) ; pour que le taux de refroidissement soit relativement lent, comme semblent le montrer les équilibres de phase kamacite-taenite (quelques dizaines à centaines de °C/Ma en fonction de la méthode thermométrique utilisée – (Ruzicka, 2014)), il faudrait que le métal se mette en place à la base d'un méga-régolithe tiède et isolant (Wasson *et al.*, 1980, 2006), ou que le bassin soit de dimension kilométrique, comme proposé pour les IIE (Wasson et Jianmin, 1986).

Les modèles endogènes

Ce sont des modèles proches de ceux proposés pour les météorites magmatiques. Le chauffage interne des astéroïdes, induit par la radioactivité, entraîne une fusion partielle et une différenciation incomplètes, qui ne séparent pas efficacement le métal et les sulfures des silicates (Kracher, 1982, 1985; McCoy *et al.*, 1993; Wlotzka et Jarosewich, 1977).

Dans ces modèles comme dans les modèles exogènes, il faut que les températures atteintes dépassent celles de l'eutectique du système Fe-Ni-S (autour de 940°C à basse pression, (Usselman, 1975)) sans atteindre celles nécessaires à une fusion poussée des silicates. De plus, un modèle purement endogène ne permet pas d'expliquer les textures bréchifiées observées dans les IAB, ni la coexistence de lithologies chondritiques et différenciées.

Les modèles hybrides

Ruzicka (2014) appelle « Modèles hybrides » des scénarios dans lesquels les impacts induisent des mélanges de différents matériels qui ont évolué séparément dans leurs corps parents respectifs.

Deux types de modèles hybrides sont proposés pour les IAB : des modèles dans lesquels des silicates plus ou moins différenciés, froids et en surface d'un astéroïde, sont mélangés à du métal fondu (d'origine exogène) ; ou des modèles impliquant la dislocation et la ré-accrétion d'un astéroïde suite à une collision (Benedix *et al.*, 2000).

IIE : des météorites de fer riches en silicates

Ces météorites de fer présentent de nombreuses inclusions silicatées. Toutefois, la variabilité des inclusions silicatées entraîne des difficultés de classification (Mittlefehldt *et al.*, 1999), et il est difficile d'affirmer l'unicité d'un corps parent pour ces météorites. La pallasite Seymchan présente des zones extrêmement riches en métal, similaires en texture à ce qui peut être observé dans les IIE (Scott et Wasson, 1976; Wasson et Jianmin, 1986). Nous garderons toutefois à l'esprit qu'il s'agit avant tout d'une pallasite, même si nous l'associerons aux IIE dans ce qui suit, pour préciser que nous analysons un fragment de la zone riche en métal de la météorite.

Pour les IIE, des modèles exogènes (étendues de métal formées à la base du régolithe), endogènes (séparation métal-silicate incomplète, avec des taux de fusion variés du métal et des silicates) et hybrides (le métal liquide exogène est injecté dans les silicates chauds d'un astéroïde) ont été proposés (Armstrong *et al.*, 1990; Bence et Burnett, 1969; Bogard *et al.*, 2000; Bunch *et al.*, 1970; Burnett et Wasserburg, 1967; Casanova *et al.*, 1995; Hsu, 2003; Ikeda et Prinz, 1995; Ikeda *et al.*, 1997; McCoy, 1995; Olsen *et al.*, 1994; Prinz *et al.*, 1982; Ruzicka et Hutson, 2010; Ruzicka *et al.*, 1999; Scott et Wasson, 1976; Takeda *et al.*, 2003; Wasserburg *et al.*, 1968; Wasson et Jianmin, 1986).

3.5.2. Signatures isotopiques des météorites de fer

A partir des coefficients de partage métal-silicate du tungstène qui sont très en faveur du métal, nous avons interprété les signature isotopique des météorites de fer magmatiques comme représentative de celles de leurs corps parents. Comme je l'ai mentionné plus haut, cette signature isotopique pourrait être de celle du système solaire primitif ($+0,10 \pm 0,03 \delta.amu^{-1}$).

Les trois échantillons de météorites de fer non-magmatiques (Toluca (IAB), Mundrabilla (IIICD) et Seymchan (Pallasite ressemblant aux IIE)) ont des signatures isotopiques très variées. Notons tout de même que les IAB et IIICD analysées ici présentent une signature très proche de celles des météorites de fer magmatiques, l'une étant enrichie en isotopes légers (Toluca), et l'autre en isotopes lourds (Mundrabilla).

Le fractionnement dépendant de la masse des isotopes du tungstène dans les échantillons terrestres et extra-terrestres.

En proposant un modèle de distillation de Rayleigh, le fractionnement induit par la vaporisation (l'un des processus présentés précédemment) d'une fraction du métal devrait avoir pour conséquence d'enrichir le métal résiduel en isotopes lourds du tungstène. En effet, pour les phénomènes de volatilisation, la distillation de Rayleigh prédit la variation de composition isotopique du système suivante :

$$\delta_{final} = \delta_{initial} + [(1000 + \delta_{initial})(F^{\alpha_{v-l}} - 1)]$$

Avec $\delta_{initial}$ et δ_{final} les compositions isotopiques initiale et finale du métal, F la fraction de W résiduelle dans le métal et α_{v-l} le coefficient de fractionnement du W entre vapeur et métal liquide. Ce coefficient de fractionnement n'est pas connu, mais on peut en calculer une valeur approximative. En effet, Paniello *et al.* (2012) affirment que la valeur de α_{v-l} est proche de « la racine carrée de la masse molaire moléculaire de l'isotopologue léger divisé par la masse molaire moléculaire de l'isotopologue lourd des espèces vaporisées ». En considérant que l'espèce volatile est WO (la forme oxydée de haute température du W ; (Gulbransen et Meier, 1979; Gulbransen *et al.*, 1964; Sabourin et Yetter, 2009)), α_{v-l} est proche de 0,995. Pour des températures plus basses, on rencontre plutôt WO₂ voire WO₃, α_{v-l} est alors compris entre 0,995 et 0,996. Dans des environnements où la fugacité de l'oxygène est plus faible, l'espèce la plus volatile est l'espèce W(g) elle-même, ce qui donne aussi une valeur de α_{v-l} de 0,995.

La Figure 3.3 montre que même la volatilisation d'une petite quantité de W peut entraîner un fractionnement isotopique du métal résiduel. Il est possible que Toluca, Mundrabilla et Seymchan aient subi des collisions de très haute énergie qui ont engendré la volatilisation d'une fraction métallique et de tungstène. Dans ce cas, les échantillons Mundrabilla et Seymchan peuvent être interprétés comme résultant de la recristallisation d'un liquide d'impact métallique ayant subi de faibles taux de volatilisation du W : de 2 à 4 % de la quantité de départ. Interpréter le signal observé pour Toluca est plus compliqué : étant légèrement enrichi en isotopes légers par rapport à la composition du système solaire interne, cet échantillon pourrait être expliqué par une recondensation de tungstène vaporisé, isotopiquement léger, au contact de métal peu affecté par les mécanismes de vaporisation.

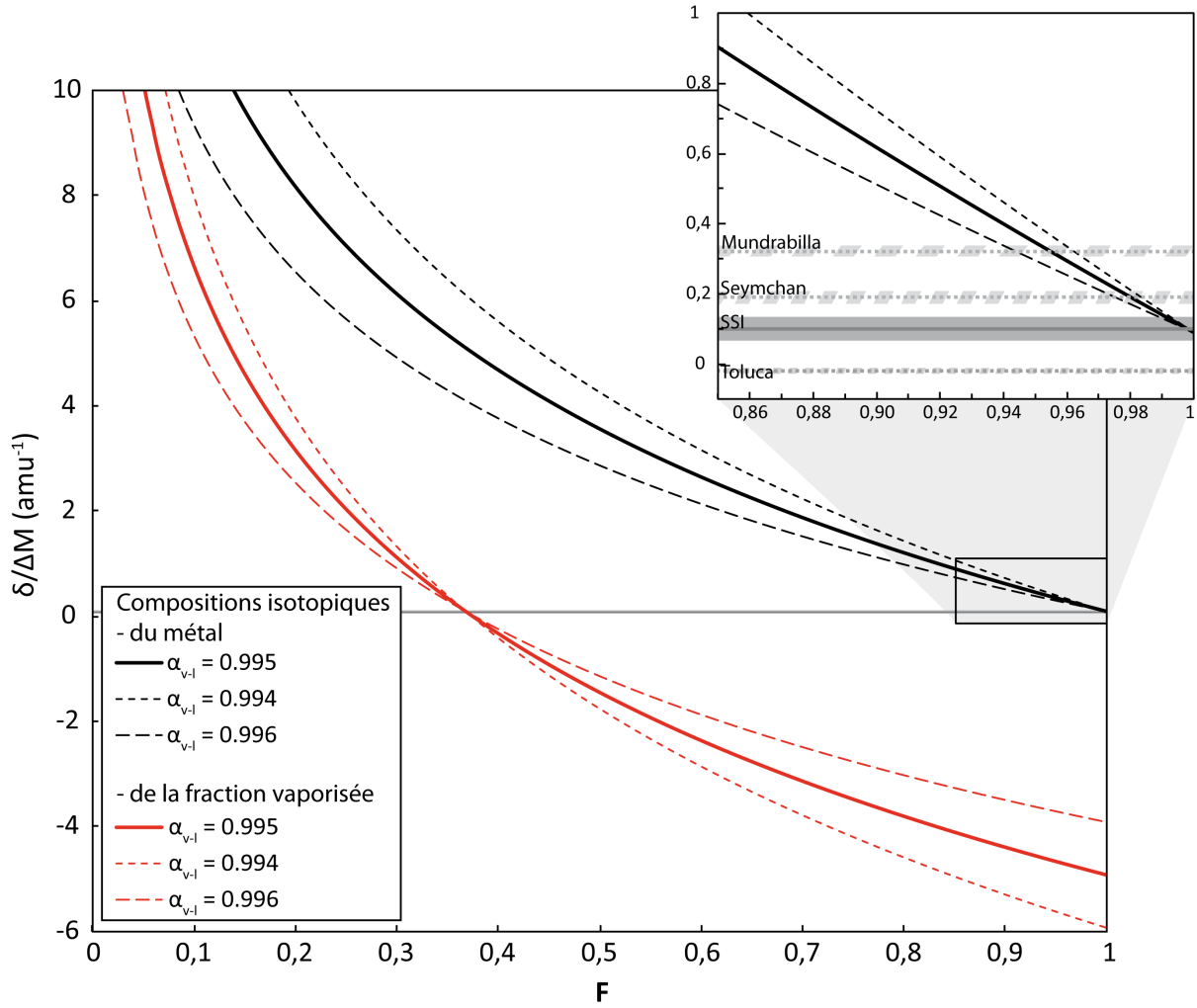


Figure 3.3 : Estimation du fractionnement isotopique du W lors de processus de volatilisation d'un liquide métallique. Les courbes noires et rouges représentent la composition isotopique du métal et de la fraction vaporisée (respectivement) pour différents facteurs de fractionnement vapeur-liquide : $\alpha_{v-l} = \frac{1}{\alpha_{l-v}} = \frac{R_v}{R_l}$, avec R_v et R_l les rapports isotopiques du liquide et de la vapeur, respectivement. Les incertitudes (champs gris pleins et hachurés) sont reportées en 2SE.

Une autre hypothèse pour expliquer la signature isotopique de Toluca : cet échantillon ne résulte peut-être pas d'un processus non-magmatique, mais bien d'un processus classique de différenciation planétaire, comme les météorites magmatiques. Ces conclusions sont en accord avec les processus de volatilisation et de mélange proposés par Luck *et al.* (2005) pour expliquer les signatures isotopiques en Cu et Zn dans les IAB et IIICD.

Le fractionnement dépendant de la masse des isotopes du tungstène dans les échantillons terrestres et extra-terrestres.

3.6. Effet des phénomènes secondaires sur le fractionnement

isotopique du W : métamorphisme et altération

3.6.1. Métamorphisme des chondrites de type H

Les chondrites ordinaires présentent une signature isotopique en W stable très homogène : de 0,00 à +0,17 δ .amu⁻¹. En ne considérant que les chutes, cette signature est encore plus homogène : de 0,08 à 0,17 δ .amu⁻¹. De plus, les signatures isotopiques ne semblent pas corrélées au type pétrographique : les signatures isotopiques des chondrites H de type 4 et de type 6 ne présentent pas de différences majeures.

Avec la précision analytique actuelle, nous pouvons estimer que le métamorphisme thermique des chondrites n'entraîne pas de fractionnement isotopique à l'échelle de l'échantillon. Aux températures atteintes lors du métamorphisme, le W diffuse dans les silicates et le métal et peut donc être fractionné entre les différentes phases. Ce phénomène peut vraisemblablement engendrer un fractionnement isotopique entre les différentes phases, qui pourrait être lié aux configurations des sites cristallographiques accueillant les atomes de W, ou encore aux différences de vitesses de diffusion entre les isotopes lourds et légers du W.

Les échantillons analysés sont millimétriques à centimétriques, alors que la distance de caractéristique diffusion est micrométrique à sub-millimétrique pendant le temps du métamorphisme (ex : Cherniak et Van Orman, 2014). En conséquence, la diffusion du W est négligeable devant la taille de l'échantillon, il est donc normal de ne pas observer de différence significative entre les chondrites H non ou peu métamorphisées et les chondrites H très métamorphisées. Si notre interprétation est correcte, nous nous attendons à ce que les chondrites L et LL présentent aussi des signatures isotopiques homogènes en W stable.

3.6.2. Altération dans les chondrites carbonées

Au cours des processus d'altération aqueuse, des éléments sont mobilisés par les fluides circulants. Les processus d'interactions fluides-roches sont connus pour engendrer des fractionnements dépendants de la masse, comme cela a été reporté pour le fer, le molybdène, le lithium, la calcium ou encore le magnésium (ex : Barling et Anbar, 2004; Rouxel *et al.*, 2003; Tipper *et al.*, 2008). Ces fractionnements sont souvent

causés par des réactions d'oxydo-réduction, par des équilibres de dissolution-précipitation, par l'activité microbienne ou par des changements de coordination.

Dans cette partie, je présenterai les signatures observées pour les isotopes stables du tungstène dans un ensemble de chondrites carbonées. Nous verrons ensuite qu'il est possible de relier la variabilité des signatures observées dans les chondrites CV à leur degré d'altération.

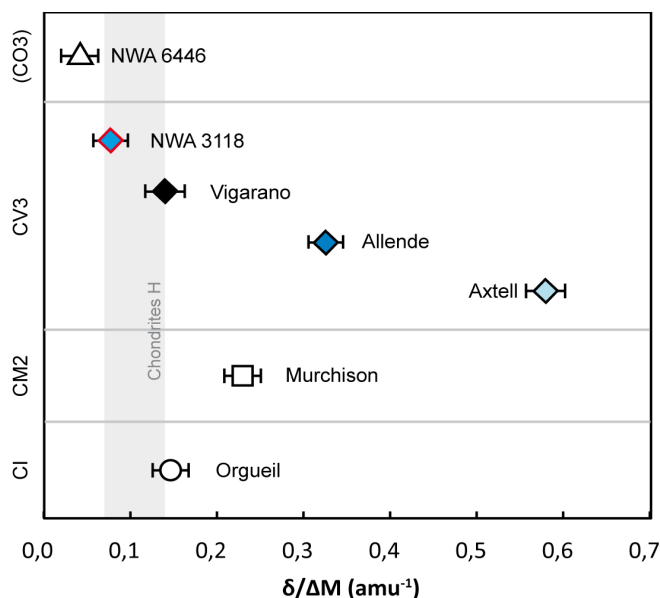


Figure 3.4 : Signatures isotopiques (W stable) observées pour les chondrites carbonées. Le champ gris représente la signature des chondrites de type H (chutes).

Parmi les échantillons présentés en début de ce chapitre figurent 7 chondrites carbonées. Celles-ci sont altérées à différents degrés, des moins altérées (type 3) aux plus altérées (type 1). Leurs signatures isotopiques sont présentées dans la Figure 3.4.

Les CV3 : degrés d'altération et isotopes du W

Les chondrites de type CV, même si elles sont toutes classées comme CV₃, présentent des traces plus ou moins abondantes d'altération, à tel point qu'elles sont divisées en plusieurs sous-groupes : les CV₃ faiblement altérées, réduites et riches en chondres et en métal (type Vigarano) et les CV₃ oxydées, avec un rapport matrice/chondre plus important et un rapport métal/ magnétite plus faible (on distingue 2 sous-groupes : le plus oxydé (type Bali ; ex : Axtell) et le moins oxydé (type Allende) (Weisberg *et al.*, 1997)).

Le fractionnement dépendant de la masse des isotopes du tungstène dans les échantillons terrestres et extra-terrestres.

A cause de cette grande variabilité dans leur degré d'altération, les CV sont des échantillons d'intérêt pour l'étude de l'influence de l'altération sur le fractionnement des isotopes stables du tungstène. De plus, la Figure 3.4 montre que les chondrites CV₃ présentent une très grande variabilité de signatures isotopiques en W stable, qui n'est pas retrouvée lors de l'analyse des chondrites H₃ à H₆, non altérés. Il est donc possible que les signatures isotopiques et les degrés d'altération soient liés.

La signature isotopique en W semble effectivement liée au degré d'altération des CV₃ (Figure 3.5). Parmi les échantillons analysés, la chondrite Vigarano (CV₃ réduite) est la moins altérée, et Axtell (CV₃ oxydée) est la plus altérée. Allende (CV₃ oxydée) a une composition isotopique (et un rapport W/Hf) intermédiaires entre Vigarano et Axtell.

En considérant Vigarano, l'une des chondrites CV₃ les plus primitives, comme représentative du matériel de départ, je propose que la tendance observée pour Vigarano, Allende et Axtell soit interprétée comme une perte progressive de W (par rapport à l'Hf) pendant l'altération (cette hypothèse sera testée au chapitre 4) sur le corps parent des CV. Dans ce cas, il apparaît que la solution d'altération est enrichie en W léger, alors que la roche s'enrichit peu à peu en W isotopiquement lourd. NWA 3118 (CV₃ réduite) présente davantage de traces d'altération que Vigarano (Meteoritical Bulletin #89, 2005) mais sa signature n'est pas intermédiaire entre Vigarano et Allende : NWA 3118 (trouvaille) est plus riche en W et présente une signature isotopique plus légère.

Pour expliquer ces caractéristiques, nous envisageons plusieurs hypothèses : (1) cet échantillon a subi une contamination sur son corps parent, lié à la re-précipitation d'une partie du W mobilisé par les fluides d'altération ou (2) la contamination est terrestre et doit être attribuée à un enrichissement en W lié à la circulation de fluides météoriques et de fluides de surface dans le désert. S'il est difficile de trancher entre ces deux hypothèses, l'hyperbole de mélange entre CV₃ et un fluide d'altération montre que la première solution est tout à fait vraisemblable.

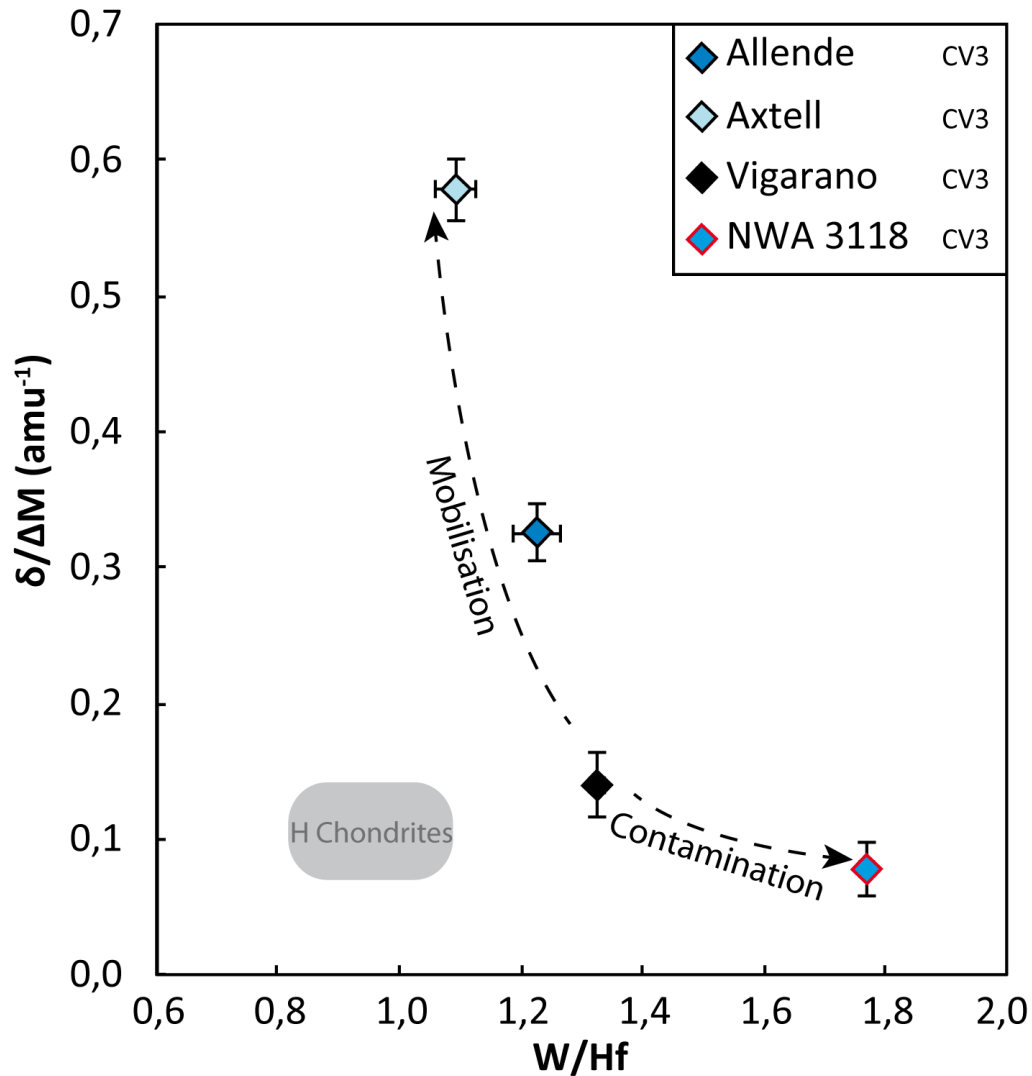


Figure 3.5 : Fractionnement des isotopes stables du W dans les CV3, en fonction du rapport W/Hf (proxi de la mobilisation du W lors de l'altération).

Les autres chondrites carbonées : une histoire plus complexe ?

Les autres chondrites carbonées ont pour la plupart (notamment les CI₁, CM₂ et CR₂ – ces dernières ne sont pas étudiées dans ce chapitre) connu une altération aqueuse plus intense que les CV₃. Nous avons donc analysé une CI (Orgueil), une CM₂ (Murchison), et une CO₃ (NWA 6446) de façon à voir si les observations faites pour les CV₃ pouvaient être étendues aux autres groupes de chondrites carbonées altérées. La Figure 3.6 présente les résultats obtenus pour l'ensemble des chondrites carbonées analysées dans cette étude.

Le fractionnement dépendant de la masse des isotopes du tungstène dans les échantillons terrestres et extra-terrestres.

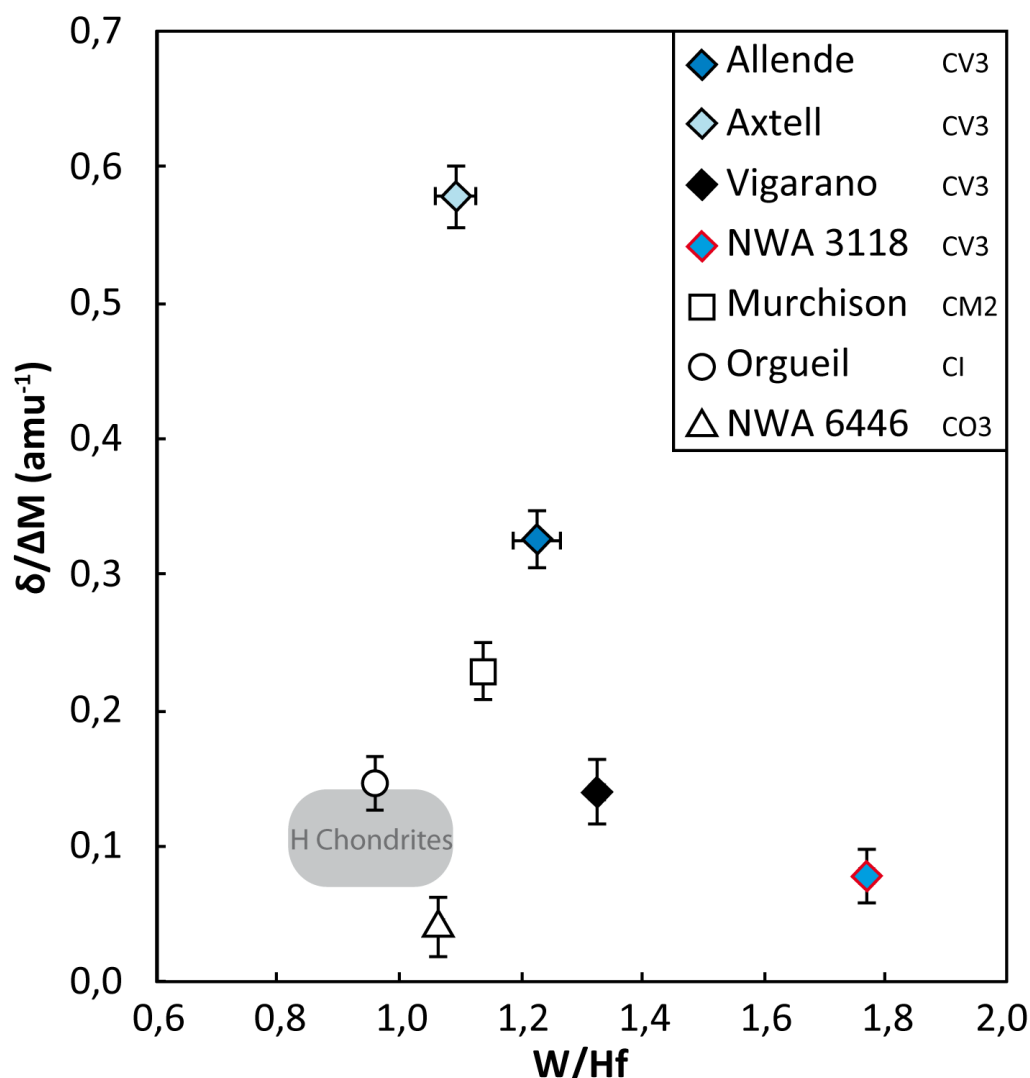


Figure 3.6 : Fractionnement des isotopes stables du W dans les chondrites carbonées, en fonction du rapport W/Hf.

Orgueil, Murchison et NWA 6446 ont des signatures élémentaires et isotopiques variées, qui ne suivent pas la courbe définie pour les CV3. Dans le détail, Orgueil (CI) a une signature élémentaire et isotopique proche de celles des chondrites H, et donc proche de celle du système solaire interne primitif ($+0,10 \pm 0,03 \delta.amu^{-1}$), malgré une altération très intense. Ceci peut être expliqué par le fait que les chondrites CI ont vraisemblablement subi une altération isochimique (Bland *et al.*, 2009). Dans ce cas, le W n'a pas été transporté par les fluides sur de grandes distances et l'analyse de roche totale montre des signatures élémentaires et isotopiques proches de celles du système avant altération. Cela signifierait également que les chondrites carbonées CV et CI proviennent de corps dont les signatures isotopiques en W stable (avant altération) sont différentes.

En ce qui concerne les signatures de Murchison (CM2) et de NWA 6446 (CO3), il est difficile de les interpréter en termes de processus sans analyser davantage d'échantillons des groupes dont elles sont issues. Différentes hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer les compositions isotopiques mesurées :

- ⇒ effet de la signature isotopique du corps parent : si les échantillons de chondrites carbonées proviennent de corps parents distincts, avec des signatures isotopiques initiales différentes, ils ne peuvent pas être comparés entre eux ;
- ⇒ influence du rapport eau/roche sur le fractionnement : ce rapport influe sur la dissolution des différents minéraux et, si ceux-ci ont des signatures isotopiques différentes, il influe aussi sur la composition isotopique du W mis en solution ;
- ⇒ influence des pressions partielles de gaz pO_2 , pCO_2 et de la composition de la solution d'altération (salinité, pH, alcalinité...) : ces paramètres modifient les équilibres en solution et peuvent donc affecter les phénomènes de dissolution-précipitation de minéraux et la spéciation du W en solution.

Les résultats obtenus ici montrent donc que l'altération aqueuse peut entraîner un fractionnement des isotopes stables du tungstène dans le corps altéré. Pourtant, les vitesses de diffusion du tungstène dans les minéraux sont extrêmement faibles aux températures auxquelles a lieu l'altération. Nous avons vu dans le chapitre 1.5 que l'intensité de l'altération pouvait être très variable d'un minéral à l'autre. Il est donc envisageable que le fractionnement isotopique observé soit dû à une dissolution préférentielle de certains minéraux (olivines, pyroxènes). Comme nous observons que la signature de la roche totale s'enrichit en isotopes lourds au cours de l'altération, il est vraisemblable que ces minéraux facilement altérés aient une signature isotopique plus légère que la roche avec laquelle ils sont en équilibre. Cette hypothèse est d'ailleurs en accord avec la signature légère ($0.07 \pm 0.07 \text{ } \delta.\text{amu}^{-1}$; voir partie 2.4) mesurée pour la péridotite PCC1, essentiellement constituée d'olivines et de pyroxènes.

3.7. Conclusions

Dans cette étude, nous avons pu déterminer pour la première fois la composition isotopique de la nébuleuse solaire interne au moment de sa formation : 0.09 ± 0.09 $\delta.\text{amu}^{-1}$. Celle-ci a pu être estimée grâce à la grande homogénéité des signatures des chondrites ordinaires et des météorites de fer magmatiques, signature similaire à celle observée pour la CI d'Orgueil.

Les échantillons analysés permettent toutefois d'observer des fractionnements des isotopes stables du tungstène. Les météorites de fer non-magmatiques présentent des signatures distinctes de celles des magmatiques. Cette différence peut être expliquée par un modèle simple de volatilisation, par exemple lors d'un impact.

D'autre part, si les chondrites ordinaires ont la même signature quel que soit leur degré de métamorphisme, il n'en va pas de même pour les chondrites carbonées. Celles-ci présentent des signatures isotopiques très hétérogènes. Nous avons montré que dans le groupe des CV, cette hétérogénéité pouvait s'expliquer par les différents degrés d'altération affectant les échantillons. Un plus grand nombre d'analyses sur une population beaucoup plus importante d'échantillons est nécessaire pour expliquer pleinement les signatures des autres groupes de chondrites carbonées.

A l'avenir, les isotopes stables du tungstène pourront être utilisés pour une grande variété d'études en géochimies et en cosmochimie. Ci-dessous, nous listons quelques phénomènes qui pourraient fractionner les isotopes du W et dont l'étude présenter *a priori* un grand intérêt scientifique :

- Equilibration métal-silicate lors de la différenciation d'un corps planétaire (gros astéroïde, planétésimal, planète) (ex : Cottrell *et al.*, 2009; Jacobsen *et al.*, 2006). Dans ce cas, la diffusion à l'interface liquide-solide et la diffusion dans le solide dominant le processus et contrôleront probablement le fractionnement des isotopes du tungstène.
- Equilibration entre silicates et métal-silicates lors du métamorphisme (ex : Kleine *et al.*, 2009), sur Terre comme dans des corps planétaires. Là encore, c'est la diffusion qui domine le processus et conditionne le fractionnement.

- Formation de Kamacite et Taenite à partir d'un alliage Fe-Ni qui refroidit. De la même manière qu'un fractionnement des isotopes du Fe (Mullane *et al.*, 2005; Poitrasson *et al.*, 2005) et du Ni est observé entre les deux phases (ex : Dauphas, 2007; Quitté *et al.*, 2006), il est possible qu'un fractionnement des isotopes du W puisse être induit par ces réactions d'exsolution (à condition que le W soit inégalement réparti dans les deux phases). Là encore, la diffusion domine le processus.
- Dissolution-précipitation de minéraux riches en W lors de processus d'altération (hydrothermalisme affectant des granites). En effet, le W est très soluble dans des solutions aqueuses (ex : la solubilité de la scheelite est de 13,3 ppm à 20°C et de 2,3 ppm à 90°C (Bokii et Anikin, 1956; Foster, 1977)) et peut précipiter pour former des minéraux dont il est un élément majeur (Wolframite : (Fe,Mn,Mg)WO₄; Scheelite : CaWO₄).
- Processus d'altération aqueuse. Si l'on considère que les minéraux d'une roche ont des compositions isotopiques différentes, l'altération peut modifier la signature isotopique de la roche altérée par rapport à la roche saine en entraînant une dissolution préférentielle de certains minéraux.
- Traçage des sources à l'origine d'un matériel sédimentaire clastique, en complément des isotopes du Sr (ex : Blum et Erel, 2003; Capo *et al.*, 1998; Shand *et al.*, 2009) et d'autres traceurs.
- Fractionnement lors de processus de fusion partielle. Le tungstène figure parmi les éléments traces les plus incompatibles (ex : Newsom et Drake, 1979; Newsom *et al.*, 1996; Palme et Rammensee, 1981; Rammensee et Wänke, 1977) et des taux de fusion très faibles pourraient engendrer un fractionnement isotopique entre solide et liquide. Ce fractionnement lié aux processus magmatiques pourrait être étudié grâce à une série d'échantillons terrestres ou à une population d'eucrites.

Le fractionnement dépendant de la masse des isotopes du tungstène dans les échantillons terrestres et extra-terrestres.

CHAPITRE IV
-
ETUDE
DU COMPORTEMENT DU W
LORS DES PROCESSUS
D'ALTERATION

*"La science doit s'accommoder à la nature.
La nature ne peut s'accommoder à la science"*
Ferdinand Brunot, La pensée et la langue

Etude du comportement du W lors des processus d'altération.

4. Etude du comportement du W lors des processus d'altération.

Ce chapitre présente une étude complexe faisant appel à diverses méthodes expérimentales ainsi que des modèles analytiques. De façon à en faciliter la lecture, je présenterai les résultats et les interprétations ensemble.

Les vitesses de dissolution des minéraux lors de l'altération dépendent notamment du pH et de la température, de la composition chimique de la solution, de sa saturation en éléments dissouts et de la surface réactionnelle des minéraux (*i.e.* la surface en contact avec le fluide pour une masse de minéral) (ex : Lasaga, 1984; Oelkers et Schott, 2009).

La précipitation de minéraux secondaires est, elle, imposée par la saturation en éléments chimiques d'une solution pour des conditions données de température et de pH (Brantley, 2008; Oelkers et Schott, 2009). La nature, la composition et l'abondance des minéraux secondaires nous donneront donc des indications sur la solution d'altération, sa température, sa composition chimique et son pH.

De nombreuses études ont déjà été menées sur les différents types de minéraux qui nous intéressent dans la suite de ce chapitre. Les constantes de dissolution de l'olivine et leur dépendance à la température et au pH sont relativement bien connues (Awad *et al.*, 2000; Chen et Brantley, 2000; Grandstaff, 1978; Lasaga et Blum, 1988; Luce *et al.*, 1972; Rosso et Rimstidt, 2000; Schott et Berner, 1983; Siegel et Pfannkuch, 1984; Siever et Woodford, 1979; Wogelius et Walther, 1992, 1991). Il en va de même pour les pyroxènes (Oelkers et Schott, 2001; Schott *et al.*, 1981, 2012), mais aussi pour les plagioclases et la plupart des autres minéraux connus dans les météorites.

En connaissant les constantes et paramètres thermodynamiques d'un assemblage minéral, il est possible de les utiliser dans des logiciels de modélisation géochimique comme le logiciel PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999, 2013) afin de simuler les effets de l'altération sur cet assemblage.

Dans le chapitre précédent, j'ai montré qu'il semble exister un lien entre altération et fractionnement des isotopes du W dans une série de chondrites carbonées. Nous avons donc cherché à mieux caractériser l'effet de l'altération sur le comportement du

tungstène et sur ses isotopes. Pour cela, j'ai conduit une série d'expérimentations (modélisations analogiques) en réacteurs, et j'ai comparé les résultats aux solutions théoriques obtenues grâce au logiciel de modélisation géochimique PHREEQC.

Le comportement du W lors de la dissolution minérale est mal connu pour les systèmes qui nous intéressent : il est à l'état de trace, voire d'ultra-trace, dans les minéraux (quelques dizaines de partie par milliards (ppb) à quelques parties par millions (ppm)). En conséquence, les équilibres de dissolution-précipitation ne sont pas contrôlés par la saturation en W de la solution, mais par d'autres phénomènes, comme l'adsorption et la coprécipitation sur/avec d'autres phases minérales que nous détaillerons ci-après.

Les météorites étant des roches très complexes présentant de nombreuses phases minérales (silicates, phosphates, sulfures, métal, oxydes), nous avons choisi de restreindre notre travail à la phase silicatée. En effet, c'est pour celle-ci (et les sulfures) que les rapports Hf/W (ou W/Hf) pourront être affectées le plus facilement par des processus de lixiviation, et c'est une des phases majeures des météorites, et notamment des chondrites.

L'objectif de l'étude de lixiviation est multiple :

- vérifier la pertinence de l'hypothèse (proposée au chapitre 3, voir aussi Quitté *et al.* (2010)) selon laquelle le tungstène est plus mobilisé que l'hafnium lors de l'altération aqueuse sur les astéroïdes ;
- identifier les phases préférentiellement affectées lors de l'altération aqueuse ;
- tester l'hypothèse selon laquelle la dissolution de ces phases est la principale source du tungstène lessivé ;
- caractériser les phases secondaires formées lors de l'altération et leurs interactions avec le tungstène en solution ;
- proposer un modèle simplifié expliquant l'effet de l'altération sur le fractionnement isotopique du tungstène dans les échantillons.

4.1. Etudes préliminaires

Dans un premier temps, nous avons réalisé une série de tests visant à dimensionner les expérimentations à mener. Celle-ci a été réalisée avec une poudre de basalte (basalte d'île prélevé à Hawaïi) mise en contact avec une phase aqueuse dans différentes conditions expérimentales.

Cette étude préliminaire devait nous permettre de déterminer ensuite des paramètres tels que température, durée d'expérience, volume du réacteur, quantité de roche, et volume de solution suffisants pour pouvoir observer les effets de l'altération.

4.1.1. Protocole expérimental préliminaire

Les expérimentations ont été menées dans des réacteurs Savillex en Téflon de 15 mL, fermés hermétiquement. Le rapport solution/poudre, assimilable au rapport eau/roche (W/R), a été fixé entre 5 et 20, soit 0,5 à 2g de poudre pour 10g de solution.

Le basalte de Hawaïi utilisé est un échantillon dénommé H12, qui (décrit sous un autre nom) fait partie des échantillons utilisés par Macdonald et Katsura (1964). Macdonald décrit l'échantillon comme suit (communication personnelle de H. Bertrand) :

Basalte tholéitique – pas d'olivine visible à l'œil nu. Collecté sur la bordure de la caldeira du Kilauéa, sur la coulée supérieure de la bordure sud-ouest, dans un escarpement le long de Chain of Crater road, un peu à l'est de sa jonction avec Crater Rim road.

Lors de cette étude préliminaire, différents paramètres intensifs ont été testés :

- Le pH de la solution de départ a été ajusté entre 1 et 7 en ajoutant des quantités variables d'acide chlorhydrique (HCl).
- Deux températures ont été testées :
 - T= 20°C, température de la pièce ;
 - T = 140°C, sur plaque chauffante, en enveloppant le réacteur dans une feuille d'aluminium de façon à homogénéiser la température.

- L'influence de l'agitation mécanique (sans, agitation permanente, ou ponctuelle) a aussi été étudiée :
 - Sans : après agitation initiale, le dispositif a été laissé au repos durant toute la durée de l'expérience ;
 - Ponctuelle : le dispositif a été agité manuellement 2 fois par jour pour remettre la phase solide en suspension ;
 - Permanente : le dispositif a été fixé sur un plateau vibrant qui a fonctionné durant toute la durée de l'expérience.
- La durée de l'expérience est également une variable expérimentale : elle est généralement de 10 jours, mais une expérience n'a duré que 10 minutes pour comparer les résultats.

Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Paramètres fixés pour les expériences préliminaires du projet de lixiviation.

Expérience n°	Eau/roche (W/R)	pH _o	Température (°C)	Agitation	Durée
1	20	7	20	Sans	10 minutes
2	20	7	20	Sans	10 jours
3	20	7	20	Permanente	10 jours
4	20	7	140	Sans	10 jours
5	5	7	140	Ponctuelle	10 jours
6	5	5 (HCl)	140	Ponctuelle	10 jours
7	5	3 (HCl)	140	Ponctuelle	10 jours
8	5	1 (HCl)	140	Ponctuelle	10 jours

En fin d'expérience, le culot et le surnageant (aussi appelé lixiviat ou fluide dans les prochains paragraphes) sont séparés par centrifugation (10 minutes à 5000 tours/minute), évaporés puis analysés.

De façon à pouvoir faire une étude comparée de la mobilité de Hf et W, nous utiliserons dans ce qui suit le rapport $(W/Hf)_{\text{fluide}}$ (rapport des concentrations massiques) pour caractériser les lixiviats issus de l'altération. De plus, c'est l'enrichissement du fluide en W par rapport à l'Hf qui nous intéresse. Nous normaliserons donc les résultats obtenus au rapport $(W/Hf)_o$ de la roche de départ.

Ainsi, la mobilité du W par rapport à l'Hf sera directement donnée par le rapport : $(W/Hf)_{\text{fluide}}/(W/Hf)_o$. Les résultats seront interprétés comme suit :

- $(W/Hf)_{\text{fluide}}/(W/Hf)_o < 1$: le tungstène est moins mobile que l'hafnium ;
- $(W/Hf)_{\text{fluide}}/(W/Hf)_o = 1$: le tungstène et l'hafnium ont un comportement similaire lors de l'altération ;
- $(W/Hf)_{\text{fluide}}/(W/Hf)_o > 1$: le tungstène est plus mobile que l'hafnium ;
- $(W/Hf)_{\text{fluide}}/(W/Hf)_o \gg 1$: le tungstène est beaucoup plus mobile que l'hafnium.

Pour le basalte H12 considéré ici, nous avons : $[Hf] = 4,010 \pm 0,250$ ppm et $[W] = 130 \pm 9$ ppb, soit un rapport $(W/Hf)_o$ de 0,033.

Notons que ces expériences préliminaires ont été menées en système fermé et sans matériel tampon pour imposer un pH ou un potentiel redox précis. Cela signifie que le pH de la solution varie au cours de l'expérience et qu'il sera rapidement tamponné à une valeur entre 7 et 9 (à $T = 140^\circ\text{C}$) sous l'effet de la dissolution des silicates.

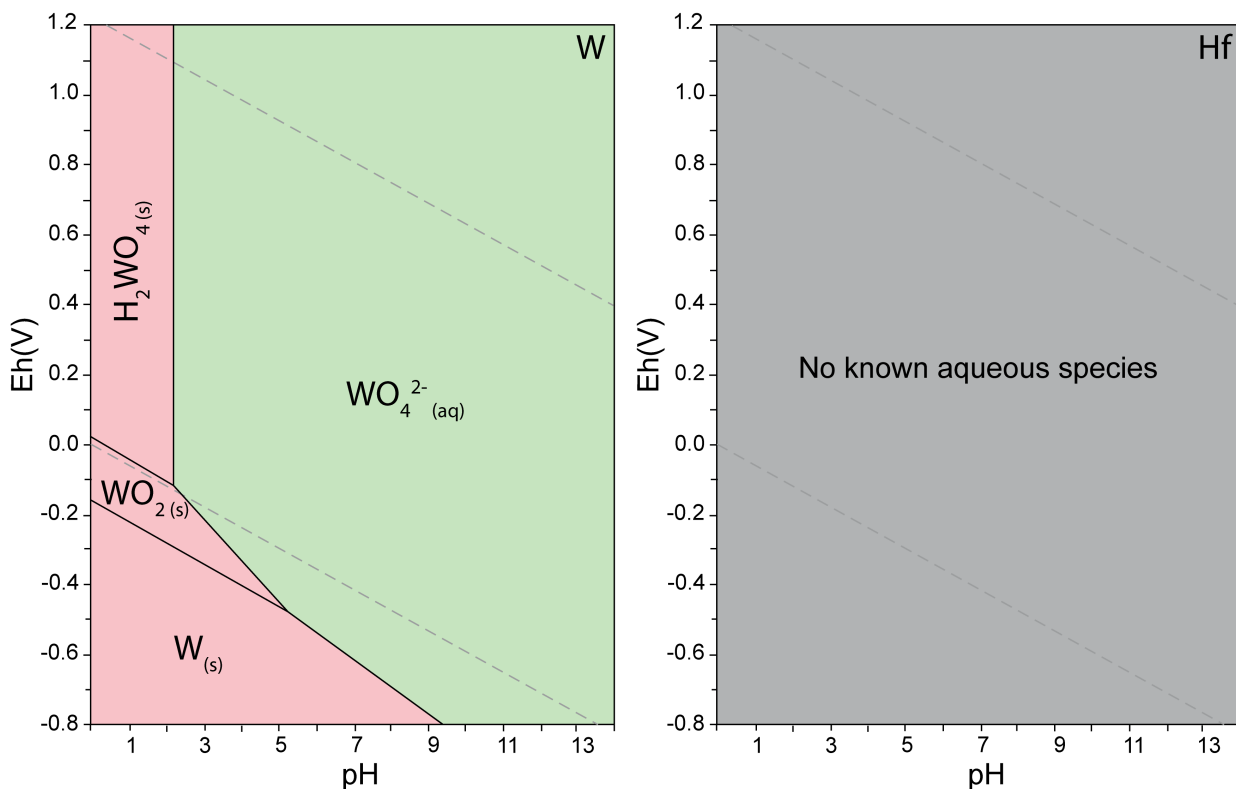


Figure 4.1 : Diagrammes Eh-pH (dits Diagrammes de Pourbaix) pour le W et l'Hf à des concentrations de 1g/L, 20°C et 1 bar (Takeno, 2005).

Le diagramme de Pourbaix calculé pour le W (1 g/L) à 20°C (Figure 4.1) indique que plus le pH est élevé et plus le W est stable en solution. Au contraire, il n'existe pas d'espèces connues pour l'Hf en solution.

4.1.2. Influence de la durée, de la température et de l'agitation mécanique

Les rapports $(W/Hf)_{\text{fluide}}/(W/Hf)_o$ pour les expériences 1 à 4 sont reportés dans la Figure 4.2, et les concentrations (Hf et W) en solution sont présentées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Résultats des analyses de concentrations en W et en Hf pour les expériences préliminaires 1 à 4 et pour la roche de départ. Les barres d'erreur sur les concentrations sont de l'ordre de 5 %.

Expérience n°	Hf (ppb)	W (ppb)	W/Hf	$(W/Hf)_{\text{fluide}}/(W/Hf)_o$
o (roche de départ)	4010	130	0,032	
1 (fluide)	2,52	0,25	0,10	3,1
2 (fluide)	1,94	0,53	0,27	8,4
3 (fluide)	1,86	0,67	0,36	11,1
4 (fluide)	1,83	1,54	0,84	26,0

L'échantillon pour lequel le rapport $(W/Hf)_{\text{fluide}}$ est le plus élevé est celui qui a été altéré à 140°C pendant 10 jours. Au contraire, celui qui présente le $(W/Hf)_{\text{fluide}}$ le plus proche de celui de la roche de départ est celui qui n'a été en contact avec l'eau qu'une dizaine de minutes.

Les concentrations relevées en solution sont conformes à ce que prédit la théorie : la dissolution minérale liée à l'altération est plus efficace à chaud et, pour de tels rapports eau/roche, la dissolution est plus avancée après 10 jours qu'après 10 minutes. De plus, l'Hf étant très peu stable en solution contrairement au W, il est normal que le rapport $(W/Hf)_{\text{fluide}}$ augmente au cours du temps.

L'effet de l'agitation mécanique est plus discutable : on n'observe pas de différence majeure entre les lixiviats avec et sans agitation, et ce, que l'on considère les concentrations en W en solution ou les rapports $(W/Hf)_{\text{fluide}}/(W/Hf)_o$. La solution ayant subi une agitation mécanique est cependant légèrement plus concentrée en W, avec un rapport $(W/Hf)_{\text{fluide}}/(W/Hf)_o$ un peu plus élevé (10,8 au lieu de 8,4).

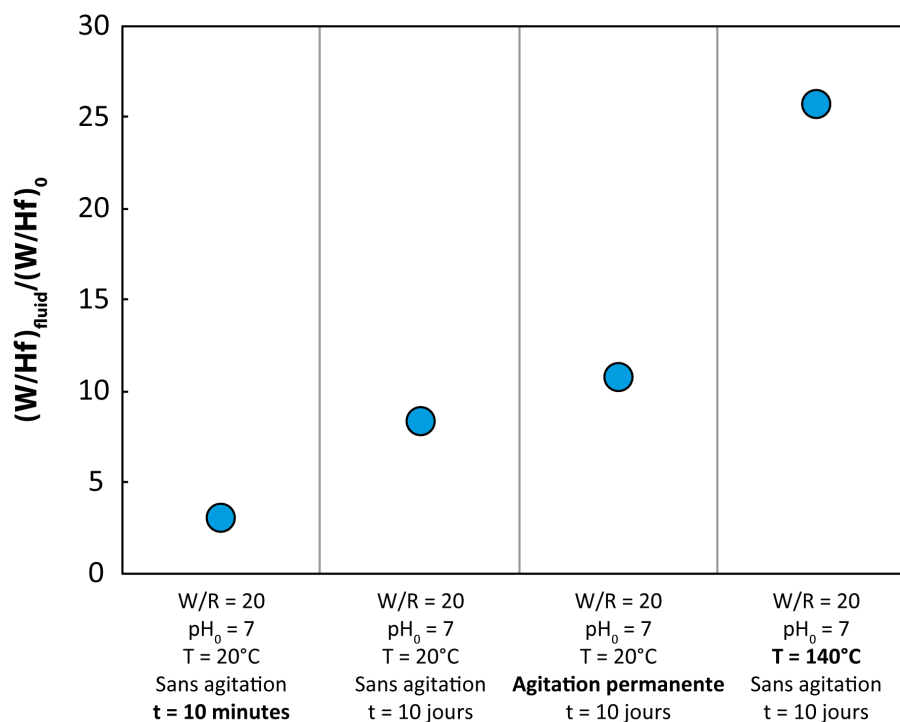


Figure 4.2 : Enrichissement en W dans le lixiviat par rapport à l'Hf et selon la roche de départ en fonction des paramètres temps, agitation et température.

Il semble donc que les paramètres à choisir pour obtenir des concentrations en solution les plus élevées possibles soient les suivants :

- Température élevée ($\approx 100^\circ\text{C}$) ;
- Au moins 10 jours ;
- avec agitation mécanique (si possible).

4.1.3. Influence du pH de départ de la solution

La stabilité des éléments en solution dépend d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques, aux premiers rangs desquels figurent le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et la température de la solution. Nous avons montré dans le paragraphe précédent que le rapport $(W/Hf)_{\text{fluide}}$ et la concentration en W dans la solution de lixiviation sont plus élevés lorsque l'altération a lieu à température élevée (i.e. $> 100^\circ\text{C}$). Nous considérerons ici l'effet du pH de la solution de départ.

Les rapports $(W/Hf)_{\text{fluide}} / (W/Hf)_0$ pour les expériences 5 à 8 sont reportés dans la Figure 4.3, et les concentrations (Hf et W) en solution sont données dans le Tableau 4.3.

Etude du comportement du W lors des processus d'altération.

Tableau 4.3 : Résultats des analyses de concentrations en W et en Hf pour les expériences préliminaires 5 à 8. Les barres d'erreur sur les concentrations sont de l'ordre de 5 %.

Expérience n°	pH	Hf (ppb)	W (ppb)	U (ppb)	W/Hf	U/Hf	$(W/Hf)_{\text{fluide}}/(W/Hf)_o$	$(U/Hf)_{\text{fluide}}/(U/Hf)_o$
0 (roche de départ)		4010	130	290	0,033	0,072		
5 (fluide)	7	0,33	1,90	0,06	5,76	0,19	173	2,62
6 (fluide)	5	0,34	1,23	0,13	3,62	0,12	108	1,65
7 (fluide)	3	0,39	0,29	0,16	0,74	0,07	21,8	1,02
8 (fluide)	1	0,30	0,13	2,61	0,43	2,23	13,6	30,8

De façon à comparer la mobilité du W avec celle d'un élément connu pour être mobile à pH acide, nous avons aussi analysé les concentrations en uranium (U) en solution (ex : Závodská *et al.*, 2008). La Figure 4.3 présente les résultats obtenus pour les rapports W/Hf et U/Hf aux différents pH. Les concentrations en Hf varient très peu dans les solutions analysées, et restent relativement faibles, autour de 0,3 à 0,4 ppb. Au contraire, on note que les concentrations en W et en U sont beaucoup plus variables : à pH = 1, nous avons relevé 0,13 ppb de W en solution et 2,61 ppb d'U ; à pH = 7, la concentration en U mesurée est beaucoup plus faible (0,06 ppb), et celle en W est plus élevée (1,90 ppb).

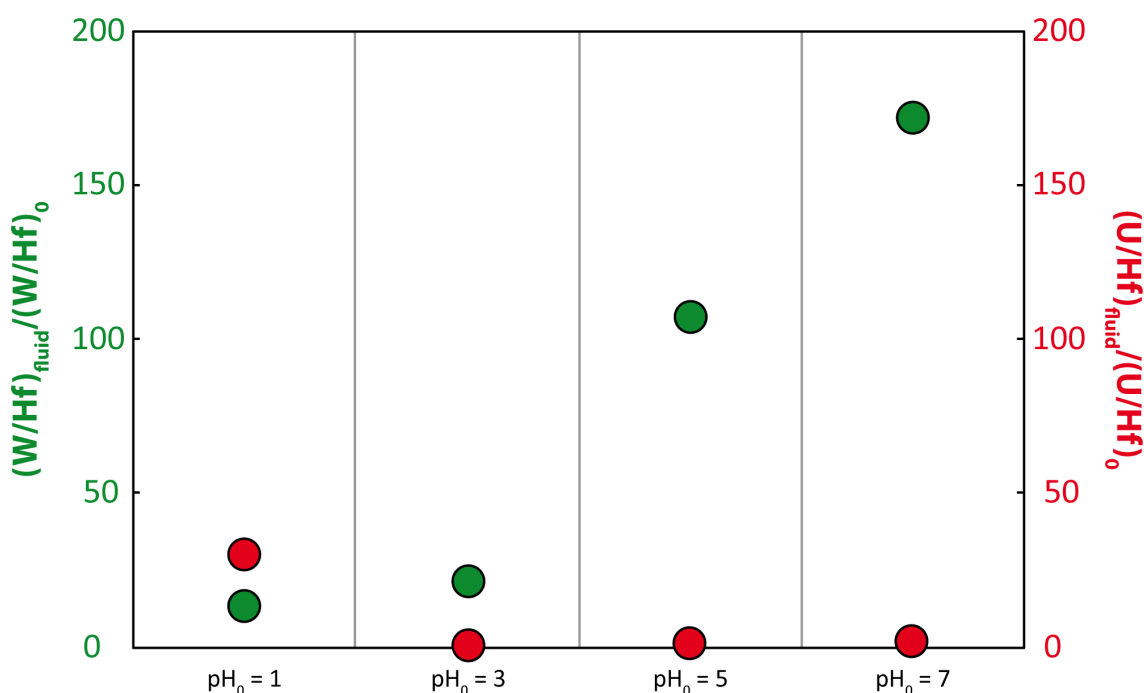


Figure 4.3 : Enrichissement en W dans le lixiviat par rapport à l'Hf et par rapport à la roche de départ en fonction du pH. Les données mesurées pour l'uranium sont données à titre de comparaison.

Ces résultats montrent que :

- (1) le W est plus stable en solution aux pH les moins acides. Cela confirme ce qui était suggéré par les diagrammes de Pourbaix (Figure 4.1). Toutefois, les vitesses d'altération sont, en général, plus élevées à pH faible pour les silicates et carbonates les plus communs (ex : Brantley, 2008), on peut donc penser qu'une plus grande quantité de W est mise en solution lors des dissolutions minérales en milieu acide, mais que
- (2) le W en solution est pour partie adsorbé sur des minéraux à capacité d'échange cationique élevée comme les argiles, ou qu'il co-précipite avec des minéraux secondaires lorsque le pH est suffisamment acide.
- (3) Le W semble plus stable en solution que l'Hf. Un bilan de matière permet d'affirmer qu'en 10 jours, à pH 7 et 140°C, 3 à 4 % du tungstène contenu dans le basalte a été lessivé.
- (4) Le W est plus stable en solution que l'U aux pH faiblement acides. Il est cependant difficile d'être catégorique pour cette affirmation puisque la mobilité de l'U dépend de sa spéciation (Goodwin, 1982). Toutefois, l'U est beaucoup plus soluble aux pH très faibles (<2) et aux pH élevés (>8).

4.2. *Expériences d'altération de roches silicatées*

Les échantillons de météorites étant rares, précieux, et surtout complexes, nous avons travaillé avec des échantillons à la minéralogie plus simple, présentés ci-dessous. Dans ce qui suit, les modélisations analogiques et numériques seront à comparer aux phénomènes ayant lieu dans la fraction silicatée des météorites. Rappelons que nous nous sommes limités à la phase silicatée des météorites, c'est-à-dire essentiellement aux minéraux mafiques (à savoir olivine et pyroxène).

4.2.1. *Description des échantillons*

Les échantillons utilisés dans ce travail (une dunite et une lherzolite) ont été sélectionnés pour leur minéralogie, relativement simple, avec des caractéristiques

proches de celles de certaines chondrites, et pour leur disponibilité : ce sont des échantillons dont nous avons des masses importantes (plusieurs kg) en collection.

4.2.1.1. Présentation et caractérisation

Les échantillons ont été caractérisés par ICP-OES (analyse des éléments majeurs par spectroscopie optique à source plasma), ICP-MS (éléments traces), DRX (identification des principales phases minérales par diffraction des rayons X). Les analyses DRX ont été effectuées par Michel Thibaut au laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET) avec un goniomètre INEL G3000. J'ai interprété les spectres de diffraction des rayons X (Figure 4.4) à l'aide de la base de données Mincrust (<http://database.iem.ac.ru/mincrust/>).

Dunite – Origine : Nouvelle Calédonie. Phases principales (DRX, Figure 4.4) : olivine (forstérite), pyroxènes (pigeonite, diopside), antigorite. La composition chimique est reportée dans le Tableau 4.4. Celle-ci est très proche de celle d'une olivine magnésienne (forstérite), ce minéral étant largement prédominant dans l'échantillon. Le Mg# ($100 \times \text{Mg}/[\text{Fe}+\text{Mg}]$) de la dunite vaut 80,5. La DRX a aussi montré la présence d'antigorite dans l'échantillon, qui a commencé à remplacer les olivines (altération préexistante).

Lherzolite – Origine : Etang de Lherz, Ariège. Phases principales (DRX, Figure 4.4) : olivine (forstérite), pyroxènes (diopside, augite, pigeonite), antigorite et rares spinelles. Les proportions des minéraux dans cette lherzolite sont les suivantes (olivine : 50 à 60% ; orthopyroxène : 25-30% ; clinopyroxènes : 5-15% ; spinelles : 2-3 % ; (Damour, 1862)). La composition chimique de l'échantillon utilisé est reportée dans le Tableau 4.4. Comme celle de la dunite, la composition de la lherzolite est très proche de celle d'une olivine magnésienne (forstérite). Toutefois, elle est un peu plus pauvre en Mg, et plus riche en Ca, Al et Si, ce qui est compatible avec une plus grande quantité de pyroxènes riches en Ca et en Mg comme la pigeonite, le diopside et l'hédenbergite. Le Mg# de la lherzolite vaut 77,4. Comme pour la dunite, les olivines de cet échantillon ont commencé à se serpentiniser (antigorite).

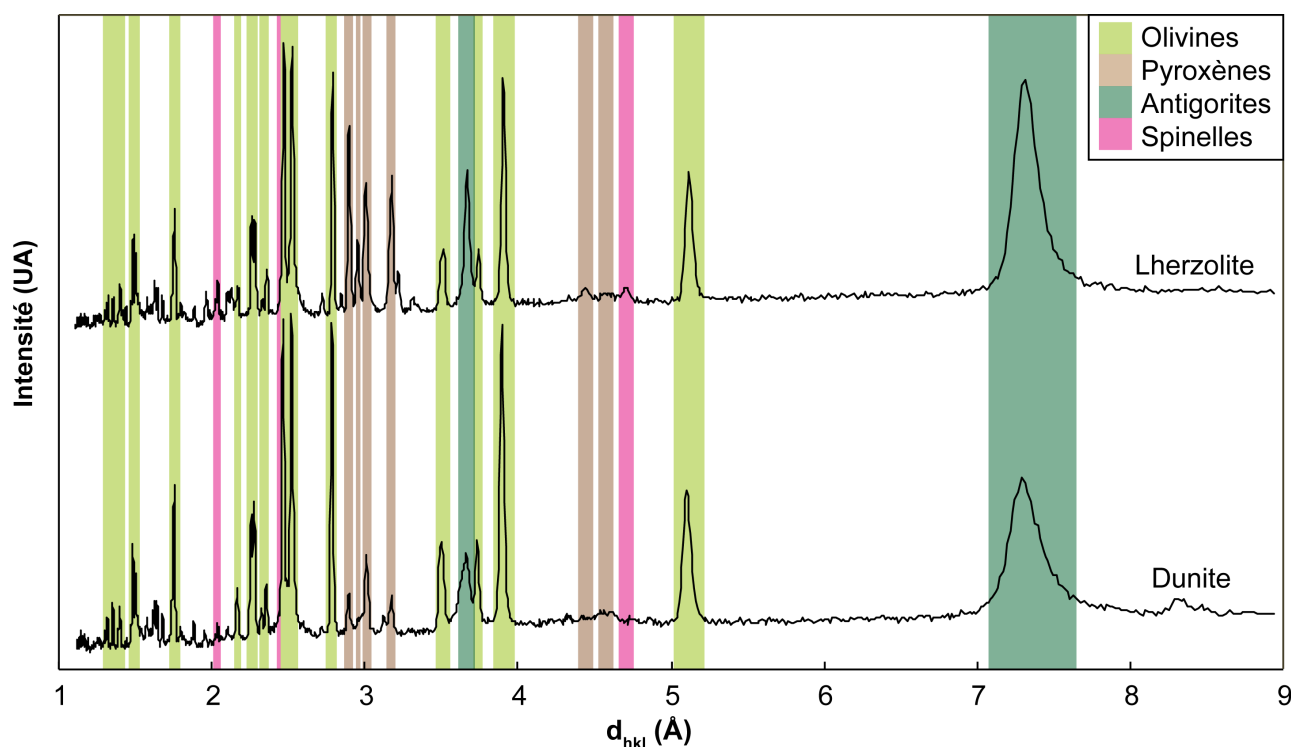


Figure 4.4 : Spectres de diffractions des rayons X obtenus pour les échantillons de dunite et de lherzolite.

Tableau 4.4 : Composition chimique des échantillons de dunite et de lherzolite.

	Dunite	Lherzolite
SiO ₂	41,3 %	45,5 %
TiO ₂	0,01 %	0,10 %
Al ₂ O ₃	1,34 %	6,11 %
FeO _T	8,88 %	8,34 %
MnO	0,12 %	0,11 %
MgO	47,25 %	36,70 %
CaO	0,36 %	2,49 %
Cr ₂ O ₃	0,70 %	0,62 %
W	73 ppb	35 ppb

4.2.1.2. Préparation des échantillons

De façon à ne conserver que le cœur frais des échantillons, ceux-ci ont été découpés avec une scie diamantée : plusieurs centimètres d'épaisseur présentant une patine jaune-orangée ont été éliminés.

Ils ont ensuite été concassés en fragments de moins de 5 mm de côté avec une masse en acier. De façon à protéger les échantillons d'une éventuelle contamination par des éclats d'acier, les échantillons ont au préalable été enveloppés dans une importante épaisseur de film plastique.

Les matrices des chondrites sont composées de grains extrêmement fins. De façon à se rapprocher au maximum de cette granulométrie et obtenir une surface réactive importante, nous avons broyé les poudres très finement. Les fragments obtenus après concassage ont été réduits en poudre dans un broyeur à mortier en agate, jusqu'à obtenir des grains mesurant de quelques dizaines de nanomètres (nm) à quelques dizaines de micromètres (μm). Les échantillons n'ont pas été tamisés, la taille des grains n'étant pas un paramètre fondamental dans l'étude que nous avons menée. En effet, nous ne nous sommes pas intéressés à la vitesse de réaction, mais à la mise en solution du W et à sa stabilité.

Toutefois, nous avons mesuré les surfaces spécifiques des poudres obtenues par méthode B.E.T. au laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET), de façon à les implémenter dans nos modélisations numériques pour vérifier les résultats de l'expérience :

Dunite : $0,52 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

Lherzolite : $1,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

La méthode B.E.T. (du nom de Brunauer, Emmet et Teller) est une méthode de détermination de l'aire massique d'une poudre. Elle consiste à mesurer la quantité d'azote adsorbé sur la poudre après dégazage, en faisant l'hypothèse que l'adsorption se fait en une seule couche de gaz par liaison Van Der Waals. Les résultats sont interprétés selon la théorie dite « de Brunauer, Emmet et Teller » (Brunauer *et al.*, 1938).

4.2.2. Conditions expérimentales et réacteurs

L'étude préliminaire nous a permis de sélectionner le jeu de paramètres suivants pour notre étude de lixiviation du tungstène :

- **T = 110°C** : à cette température, les vitesses de dissolution sont suffisamment élevées pour observer un effet pendant les 10 jours de l'étude, sans détériorer le dispositif expérimental en Téflon (un couple pression-température trop élevé pourrait entraîner une déformation du réacteur).
- **pH (20°C) = 4** (HCl bidistillé à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; séries A₀ à A₁₀ et AC), qui correspond à pH (110°C) = 4 : ce pH semble suffisamment élevé (voir Figure 4.3) pour qu'une grande partie du tungstène se retrouve en solution, tout en

restant suffisamment faible pour que l'altération soit *a priori* observable sur un temps d'expérimentation relativement court (quelques jours).

- *ou*
- **pH (20°C) = 8** (NaOH Suprapur à 10^{-6} mol.L⁻¹ ; séries B₀ à B₁₀ et BC), correspondant à pH (110°C) = 6,3. Ce pH est plus proche de celui observé dans les inclusions fluides des météorites (Brearley, 2006).
- **t = 10 jours** : Cette durée d'expérience semble suffisante pour atteindre une vitesse de dissolution des silicates presque constante. En effet, la vitesse évolue avec le temps selon une loi parabolique. Initialement ce sont les particules fines ou/et des sites possédant une forte énergie surfacique qui se dissolvent -en quelques jours maximum-, le reste du minéral réagissant beaucoup plus lentement (Holdren et Berner, 1979).
- **Analyses à t=0, 1, 2, 5, 7 et 10 jours** : ces différentes analyses nous permettent d'évaluer l'évolution temporelle de l'expérience. Elles nous permettront aussi, à plus long terme, d'affiner les paramètres pour de nouvelles séries d'expériences, par exemple pour étudier spécifiquement la lixiviation du W lors de l'altération de phases minérales pures (minéraux séparés).
- **pO₂ = 20-30 ppmv** (ppm du volume) : nous avons travaillé sous pression partielle d'oxygène réduite, en enceinte fermée (boîte à gants), de façon à nous rapprocher des faibles fugacités d'oxygène estimés lors de l'altération des météorites (Brearley, 2006).
- **Agitation ponctuelle** : notre dispositif ne permet pas une agitation mécanique en continu, mais nous avons choisi de ré-homogénéiser les réactifs régulièrement (toutes les 12 à 24h), de façon à optimiser la lixiviation des poudres utilisées.
- **Système fermé et semi-ouvert** : deux séries d'expériences ont été menées en parallèle :

Etude du comportement du W lors des processus d'altération.

- **Une série en système fermé** (A_0 à A_{10} et B_0 à B_{10}), pour laquelle nous avons simultanément préparé 5 échantillons identiques, ouverts et analysés à respectivement t_0+1 , t_0+2 , t_0+5 , t_0+7 et t_0+10 jours.
- **Une série** (AC et BC) pour laquelle la solution d'altération a été **renouvelée** à t_0+1 , t_0+2 , t_0+5 , t_0+7 et t_0+10 jours (voir paragraphe 4.2.3). Le lixiviat récupéré a été centrifugé et analysé à chaque étape et le dernier (introduit à t_0+10) a été analysé à t_0+125 jours.
- **Poudres de péridotites : Dunite** (A_0 à A_{10} et B_0 à B_{10}) et **Lherzolite** (AC_0 à AC_{10} et BC_0 à BC_{10}). Ces échantillons ont été sélectionnés car ils contiennent une quantité de tungstène suffisante pour réaliser des analyses de concentration en solution.
- **W/R = 10** (A_0 à A_{10} et B_0 à B_{10}) et **W/R = 20** (AC_0 à AC_{10} et BC_0 à BC_{10}).

Les paramètres expérimentaux sont résumés dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Synthèse des paramètres expérimentaux utilisés pour les 4 séries d'expériences A, B, AC et BC.

Echantillons	pH	t (jours)	T (°C)	pO ₂ à t ₀ (ppmV)	Agitation	Système	Roche	W/R
A (1 à 10)	4	10	110	20	Ponctuelle	Fermé	Dunite	20
B (1 à 10)	8	10	110	20	Ponctuelle	Fermé	Dunite	20
AC	4	10	110	20	Ponctuelle	Semi-ouvert	Lherzolite	10
BC	8	10	110	20	Ponctuelle	Semi-ouvert	Lherzolite	10

Nous contrôlons l'avancement des réactions d'altération grâce à trois observables : composition chimique du fluide, figures de dissolution sur les minéraux primaires, précipitation de minéraux secondaires.

4.2.3. Protocole expérimental

Nous avons travaillé en boîte-à-gants pressurisée Plaslab de la Plateforme Expérimentale de Planétologie à l'Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (Toulouse). Cette boîte-à-gants contient un catalyseur (piège à oxygène) permettant de conserver une pO₂ faible (autour de 20 à 30 ppmv) ; pour les détails techniques, voir Mansour *et al.* (2010). L'ensemble du matériel (réacteurs en Teflon, pipettes, embouts de pipettes, solutions, poudres, béchers) a été introduit dans la

boîte-à-gants plus de 10 jours avant le début de l'expérience, de façon à en extraire l'oxygène. L'expérience a ensuite été menée sur 10 jours :

J₀ : En boîte à gants, les échantillons ont été placés dans les réacteurs Teflon (dunite : 2,5 g ; lherzolite : 5 g). La solution de lixiviation (HCl à pH 4 ou NaOH à pH 8) a ensuite été ajoutée (50 mL) au dispositif. Après avoir été fermés hermétiquement, les réacteurs ont été sortis de la boîte à gants et disposés dans une étuve à 110°C.

J₁ : Les échantillons A₁, B₁, AC et BC sont sortis de l'étuve et rentrés dans la boîte à gants. Les paramètres pH et Eh sont mesurés grâce à un pH-mètre (WTW pH 90) couplé à deux électrodes Bioblock, préalablement calibrées, une permettant la mesure du pH, et l'autre la mesure du potentiel Eh (KCl 1M). Les échantillons sont alors transvasés dans des tubes de 50 mL, sortis de la boîte à gants puis centrifugés (3500 tours/minute pendant 10 minutes). Le surnageant (lixiviat) est alors prélevé puis évaporé pour être analysé par ICP-MS et ICP-OES au GET à Toulouse. Les phases solides des expériences A₁ et B₁ sont séchées puis conservées pour des analyses ultérieures. Au contraire, un nouveau volume (50 mL) de solution de lixiviation est ajouté aux phases solides de AC et BC, toujours en atmosphère anoxique. Ces deux échantillons sont alors remis à l'étuve.

J₂ : Comme au jour J₁, les lixiviats de A₂, B₂, AC et BC sont centrifugés puis évaporés pour analyse, et les phases solides sont stockées (pour A₂ et B₂) ou la solution est renouvelée et les réacteurs remis à l'étuve (AC et BC).

J₅ et J₇ : Le protocole est identique à celui de J₁ et J₂.

J₁₀ : L'expérience est arrêtée pour les séries A et B. Les surnageants sont prélevés et évaporés pour analyses. Les phases solides sont remises en suspension dans de l'eau milliQ grâce à un canon à ultrasons. Deux fractions (fine et grossière) sont alors extraites et séchées pour être analysées séparément en microscopie électronique à balayage (MEB). La solution de lixiviation des échantillons AC et BC est renouvelée. Ces échantillons resteront dans l'étuve jusqu'à J₁₂₅.

J125 : Les échantillons AC et BC sont sortis de l'étuve. Le surnageant est centrifugé, puis séparé en deux fractions : une pour analyse chimique et l'autre pour évaporation et précipitation des phases secondaires qui seront analysées au MEB. La phase solide contenue dans les réacteurs AC et BC est, elle, séparée en deux fractions (fine et grossière) pour être ensuite analysée au MEB.

4.3. Méthodes d'analyse des échantillons après lixiviation

Après lixiviation, nous avons caractérisé les phases minérales (grossières et fines) afin de rechercher des indices de dissolution sur les minéraux primaires et d'éventuels minéraux secondaires. Nous avons aussi analysé la composition chimique des lixiviats pour déterminer l'évolution de leur composition chimique au cours du temps.

4.3.1. Caractérisation des phases (MEB)

Les différentes phases minérales ont été analysées en Microscopie Electronique à Balayage (MEB), avec deux instruments :

- Jeol JSM 6360LV (vide partiel) au laboratoire GET (Géosciences Environnement Toulouse, UMR 5563).
- Jeol JSM 7100TTLS LV (vide partiel) de l'UMS3623 (Centre de MicroCaractérisation Raymond Castaing à Toulouse).

Nous avons utilisé des détecteurs d'électrons secondaires (SEI – Secondary Electrons Imaging) pour observer les cristaux et leur topographie, et des détecteurs d'électrons rétrodiffusés (BEI – Backscattered Electrons Imaging) pour observer les contrastes de compositions chimiques et individualiser les différentes phases. Des spectres et des cartographies EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) ont été obtenus pour identifier les phases minérales.

De façon à optimiser le signal, nous avons travaillé avec des tensions d'accélération de 5 à 20 kV, soit avec des faisceaux d'électrons dont l'énergie allait de 5 à 20 keV. En effet, le volume de la poire d'interaction entre électrons et matière augmente avec l'énergie de ceux-ci. En conséquence, une tension d'accélération plus faible permettra d'obtenir plus de détails sur l'état de surface de l'échantillon. Au contraire, pour les analyses EDS, il est nécessaire d'utiliser un faisceau plus énergétique. En effet, pour

qu'un élément soit analysable en EDS, il faut que l'énergie du faisceau d'électrons soit 2 à 2,5 fois supérieure à l'énergie de la raie K_{α} de l'élément à analyser.

4.3.2. Analyse chimique (majeurs, traces)

Les concentrations en éléments majeurs et en éléments traces des lixiviats et des roches ont été analysées par ICP-MS et ICP-OES.

ICP-OES – Eléments majeurs

Les éléments majeurs des roches et de certains lixiviats ont été mesurés par ICP-OES avec un instrument Horiba Jobin Yvon Ultima2 au laboratoire GET. De façon à pouvoir doser le silicium (Si), les échantillons n'ont pas été dissouts avec de l'acide fluorhydrique, mais avec un mélange HNO_3 (16N) - HCl (10N) en proportions volumiques 1:1 pour les lixiviats, peu concentrés, et en effectuant une fusion alcaline pour l'analyse des poudres de dunite et de lherzolite (voir Tableau 4.4).

Pour la fusion alcaline, nous avons pesé 100 mg d'échantillon que nous avons déposés dans un creuset en platine. A cet échantillon, nous avons ajouté 750 mg de borate de lithium (Li_3BO_3), qui est utilisé comme fondant. Le creuset a ensuite été chauffé autour de 1000 °C pendant plusieurs minutes, jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement fondu et qu'une perle verte se forme au fond du creuset. Si nécessaire, l'étape de chauffage est répétée jusqu'à obtention de la perle. L'échantillon est ensuite dissout dans une solution d' HNO_3 dilué, puis dilué pour être analysé.

Afin de corriger les effets de matrice lors de l'analyse ICP-OES de ces échantillons riches en Li_3BO_3 , nous avons préparé une série de standards et de blancs d'analyse contenant la même concentration de Li_3BO_3 que les échantillons.

ICP-MS – Eléments traces

Les concentrations en éléments traces ont été déterminées par ICP-MS en utilisant les instruments Agilent 7500CE (traces) et Thermo Element XR (ultra-traces) de la plateforme instrumentale de spectrométrie de masse à l'Observatoire Midi-Pyrénées. Dans les deux cas, les échantillons dissouts ont été repris dans une solution d'acide nitrique (HNO_3) à 0,37 N, à laquelle des traces d'acide fluorhydrique (HF) ont été

ajoutées lorsqu'il fallait doser le W avec précision. Pour chaque échantillon, les analyses ont été reproduites 2 à 5 fois.

4.3.3. Analyses isotopiques

Nous avons rarement obtenu des quantités de tungstène suffisantes pour effectuer des analyses isotopiques. En effet, nous avons besoin d'au moins 20 ng de W pour effectuer une mesure. Toutefois, lorsque cela s'est révélé possible, nous avons effectué les analyses isotopiques en utilisant le protocole décrit au chapitre 2.

4.4. Résultats et discussions

La discussion portera principalement sur l'évolution de la concentration du tungstène en solution. Les résultats obtenus sur le W seront comparés à l'évolution du pH et des concentrations en éléments majeurs dans la solution. Enfin, nous nous pencherons sur les problématiques de précipitation des minéraux secondaires dans notre système.

4.4.1. Composition chimique des roches et lixiviats

Les concentrations en éléments majeurs mesurées pour les différents échantillons sont présentées dans le Tableau 4.6, et les concentrations en éléments traces dans le Tableau 4.7.

Evolution du pH au cours de la lixiviation

A partir de ces données, nous avons estimé l'évolution des compositions chimiques des solutions de lixiviation au cours du temps. La Figure 4.5 représente l'évolution du pH au cours de l'expérience pour les séries dans lesquelles la solution n'a pas été renouvelée (A et B). Les pH des solutions augmentent rapidement pour atteindre une valeur proche de 8 à 8,5 durant les premiers jours de l'expérience.

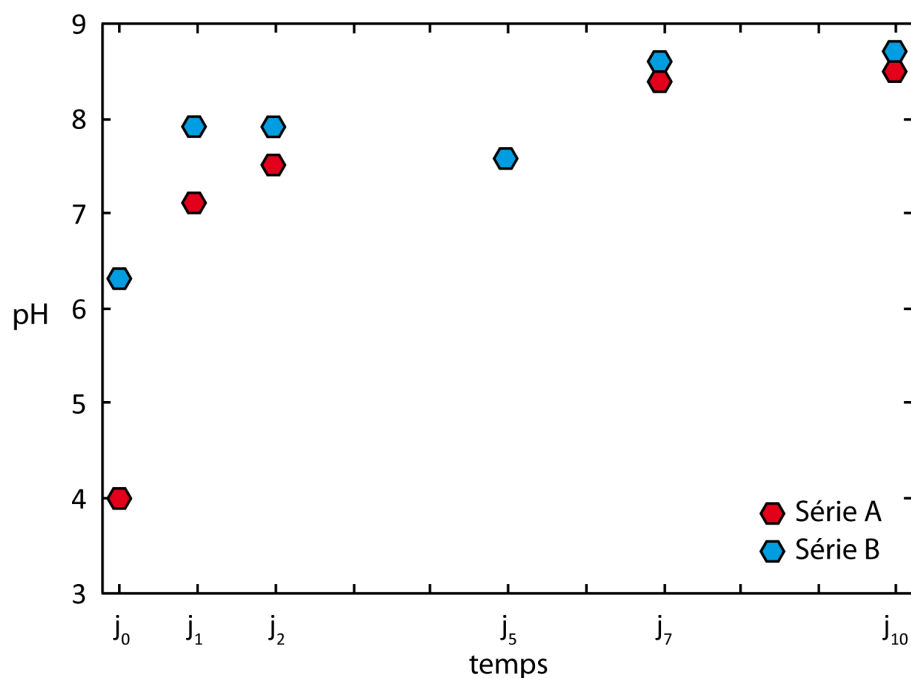


Figure 4.5 : Evolution du pH au cours du temps pour les séries A et B. Les pH sont ceux recalculés pour une température de 110°C.

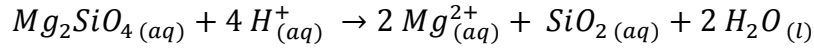
Tableau 4.6 : Concentrations (en ppb) des éléments majeurs dans les lixiviats pour les différentes expériences. Les concentrations sont données avec une barre d'erreur de 3 à 5%.

<i>ppb</i>	pH (20°C) mesuré	pH (110°C) calculé (PHREEQC)	Si	Al	Fe	Mg	Ca
A1	9,1	7,1	293	2,6	118	1332	396
A2	9,5	7,5	667	5,3	184	1675	432
A5	9,6	7,6	622	5,3	202	1663	452
A7	10,3	8,4	2645	21,0	826	4084	836
A10	10,5	8,5	1742	18,3	827	3953	909
B1	9,9	7,9	1102	5,2	346	2174	446
B2	9,9	7,9	1182	9,2	390	2525	426
B5	9,6	7,6	544	8,6	168	1432	396
B7	10,7	8,6	2348	17,2	864	4376	479
B10	10,8	8,7	1415	15,3	578	2771	1014
AC1	8,9	7,0	1058	27,8	432	2610	1193
AC2	9,4	7,4	376	10,4	124	818	1043
AC5	9,5	7,6	1463	44,4	442	1963	999
AC7	9,6	7,6	519	19,6	176	896	872
AC10	9,4	7,4	609	16,3	177	836	828
AC125	10,3	8,4	-	25	100	582	934
BC1	9,0	7,0	370	10,4	103	1129	1085
BC2	10,0	7,9	383	12,4	122	727	776
BC5	9,6	7,6	992	31,4	283	1271	872
BC7	9,8	7,7	410	7,8	77,8	439	737
BC10	10,2	8,1	627	15,7	177	801	673
BC125	10,3	8,4	-	160	661	2379	933

Tableau 4.7 : Concentrations des éléments traces dans les lixiviats des séries A, B, AC et BC.

	A1	A2	A5	A7	A10	B1	B2	B5	B7	B10	AC1	AC2	AC5	AC7	AC10	AC125	BC1	BC2	BC5	BC7	BC10	BC125
<i>ppb</i>																						
Ti	8,72	9,54	8,92	23,6	21,8	11,1	11,3	3,78	21,1	15,4	94.2	25.7	96.1	43.3	45.2	5,48	19.7	25.5	59.2	13.6	38.6	38,8
V	0,94	1,41	1,40	4,53	3,88	2,39	2,75	1,15	4,90	3,67	8.25	2.16	8.17	3.28	3.83	0,52	2.00	2.41	5.44	1.42	4.66	3,50
Cr	69,4	105	111	355	240	153	229	105	395	299	181	51.4	185	72.3	135	15,3	48.0	61.8	151	33.2	212	100
Co	5,62	8,28	8,64	31,6	31,4	17,2	17,0	6,4	34,0	23,8	17.9	4.56	16.7	7.11	7.49	0,92	4.33	5.06	11.1	3.26	8.08	6,74
Ni	127	193	201	735	743	397	391	145	788	550	381	99.6	360	156	156	19,3	94.6	108	238	70.2	159	141,4
Cu	4,39	1,79	2,07	1,87	2,55	1,45	1,46	1,52	1,14	0,99	7.83	3.87	12.00	7.15	8.20	3,38	3.81	5.08	8.94	4.34	5.73	5,45
Zn	5,83	6,02	6,50	13,4	12,5	8,52	9,40	5,37	14,1	11,9	4.43	1.45	4.05	1.76	3.10	1,02	1.56	1.60	4.54	0.66	4.86	7,39
Rb	7,08	5,24	4,71	3,58	4,01	5,83	4,66	4,49	4,01	4,37	3.16	0.79	0.98	0.46	1.07	0,79	3.37	1.06	0.46	0.27	0.28	0,45
Sr	80,1	82,9	75,6	75,4	87,2	78,2	73,0	77,1	72,1	92,1	106	68.7	92.9	61.3	54.2	101	99.7	65.7	92.5	63.7	57.0	121
Nb	0,95	0,86	0,74	0,57	0,50	0,52	0,51	0,43	0,42	0,43	0.59	0.61	0.51	0.56	0.50	0,15	0.43	0.40	0.34	0.36	0.33	0,04
Mo	0,76	0,47	0,46	0,33	0,93	0,52	0,59	0,52	0,51	0,34	0.46	0.72	0.66	0.41	0.50	0,31	0.52	0.60	0.57	0.36	0.66	0,36
Ba	32,5	29,3	31,1	31,0	35,1	28,5	27,2	31,4	29,7	37,5	11.5	4.20	4.29	2.87	2.91	4,59	10.74	4.68	4.47	3.18	3.56	6,10
La	0,14	0,16	0,32	0,44	0,18	0,57	0,16	0,14	0,40	0,16	0.08	0.10	0.19	0.20	0.18	0,22	0.07	0.08	0.11	0.08	0.09	3,12
Ce	0,17	0,20	0,19	0,35	0,28	0,29	0,19	0,13	0,32	0,23	0.11	0.10	0.15	0.14	0.12	0,07	0.08	0.09	0.11	0.07	0.08	0,86
Nd	0,08	0,10	0,08	0,14	0,13	0,09	0,10	0,08	0,13	0,12	0.12	0.08	0.12	0.09	0.08	0,00	0.07	0.08	0.10	0.07	0.09	0,03
Sm	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0.09	0.07	0.09	0.08	0.08	0,00	0.07	0.07	0.08	0.07	0.08	0,02
Eu	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06	0,00	0.06	0.06	0.07	0.06	0.07	0,01
Gd	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,08	0,08	0.11	0.08	0.11	0.09	0.08	0,01	0.08	0.08	0.10	0.08	0.09	0,02
Tb	0,20	0,49	0,22	1,19	1,44	0,54	0,46	0,21	1,07	1,18	7.08	2.26	8.27	2.81	2.62	0,47	1.37	1.79	4.39	1.26	3.24	3,47
Dy	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0.11	0.07	0.12	0.08	0.08	0,00	0.07	0.07	0.09	0.06	0.08	0,03
Ho	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06	0,00	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0,01
Er	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06	0.09	0.06	0.10	0.07	0.07	0,01	0.06	0.06	0.08	0.06	0.07	0,02
Tm	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0,00	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0,00
Yb	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06	0.09	0.06	0.09	0.07	0.06	0,00	0.06	0.06	0.07	0.06	0.07	0,02
Lu	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0,00	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0,00
Pb	0,67	0,95	0,53	1,16	0,72	0,99	1,29	0,40	0,89	0,44	0.19	0.20	0.31	10.9	0.27	0,19	0.12	0.29	0.21	0.17	0.15	1,84
Th	0,04	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0,01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0,00
U	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0,00	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0,00
<i>ppt</i>																						
Hf	3,1	2,5	2,3	2,4	2,3	2,1	2,1	2,0	2,1	2,1	3.6	2.4	3.8	2.6	2.6	3,4	2.2	2.3	3,1	2,1	2.7	3,6
Ta	507	308	269	165	137	157	160	174	108	114	108	131	109	117	114	210	110	108	96.5	102	89.7	151
W	35,8	32,5	31,6	23,0	16,4	23,3	30,1	29,7	24,7	16,6	5.5	5.6	5.7	7.6	5.0	7,3	5.5	5.5	5.6	5.3	5.0	6,4

Cette augmentation du pH peut être expliquée par le fait que les ions $H^+_{(aq)}$ (ou $H_3O^+_{(aq)}$) sont impliqués dans la réaction de dissolution des olivines et des pyroxènes (ex : Pokrovsky et Schott, 2000). Nos échantillons sont très riches en olivines, qui sont elles-mêmes très proches du pôle forstérite (Mg_2SiO_4). Pour ce minéral, l'équation de dissolution s'écrit :



A pression ambiante et 110°C, l'olivine se dissout très facilement (Goldich, 1938) et ne peut pas re-précipiter. La réaction consomme 4 moles d'ions H^+ pour dissoudre une mole de forstérite, ce qui entraîne une augmentation du pH de la solution. Dans les expériences que nous avons menées, il semble que la dissolution des silicates tamponne rapidement le pH de la solution autour de $pH(110^\circ C) = 8,5$.

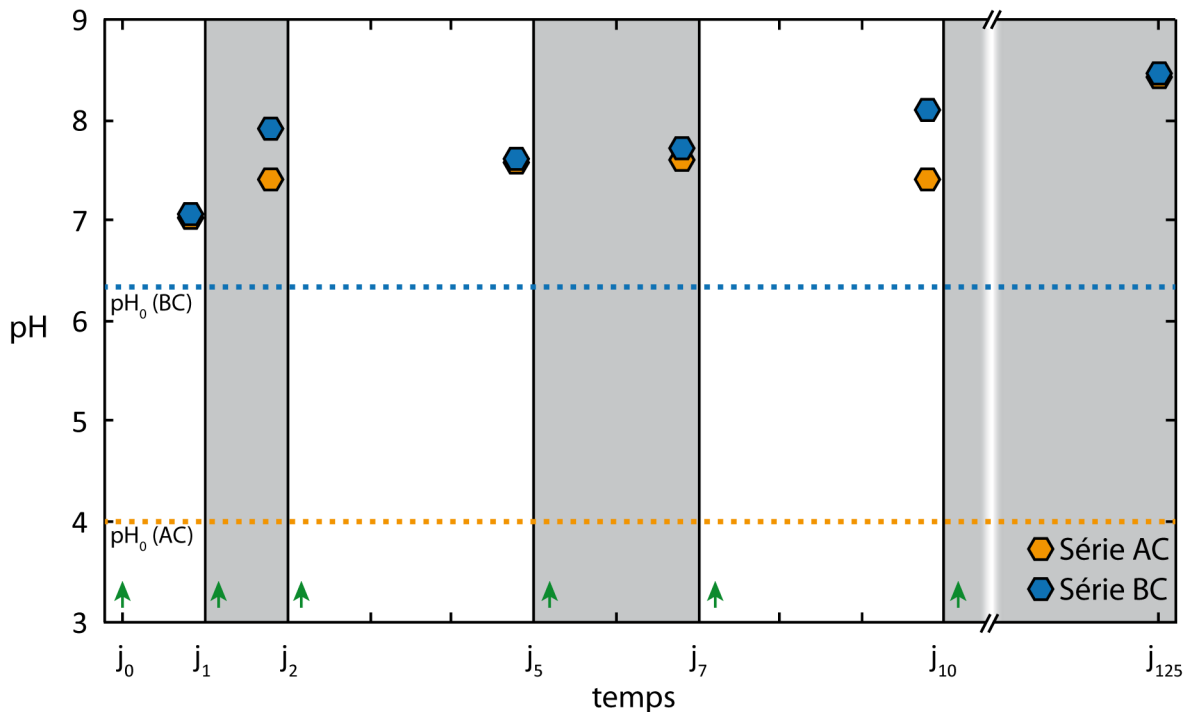


Figure 4.6 : pH mesurés (symboles pleins) pour les expériences AC et BC, avec renouvellement de la solution. Les flèches vertes indiquent le moment du renouvellement de la solution de lixiviation et les pointillés représentent le pH de la solution de départ.

Pour les expériences où la solution a été renouvelée (AC et BC, Figure 4.6), on note la même tendance à l'évolution rapide vers un pH basique. Laissées 115 jours (de j_{10} à j_{125}) dans le réacteur, les solutions à pH 4 et à pH 8,5 s'équilibrent toutes les deux à un pH (à 110°C) de 8,4. Comme dans les expériences en système fermé, le pH est

rapidement tamponné par la dissolution des silicates. Il y a peu de différence entre les expériences AC et BC en ce qui concerne le pH mesuré un même jour. Les différences observées à j2 et j10 sont attribuées aux incertitudes analytiques.

Evolution des concentrations en éléments majeurs

Les échantillons utilisés dans cette étude étant majoritairement des silicates de magnésium, nous nous intéresserons particulièrement à l'évolution des concentrations des éléments Si et Mg en solution dans le lixiviat. Le Tableau 4.7 présente l'évolution des concentrations en éléments traces au cours du temps dans les différents échantillons.

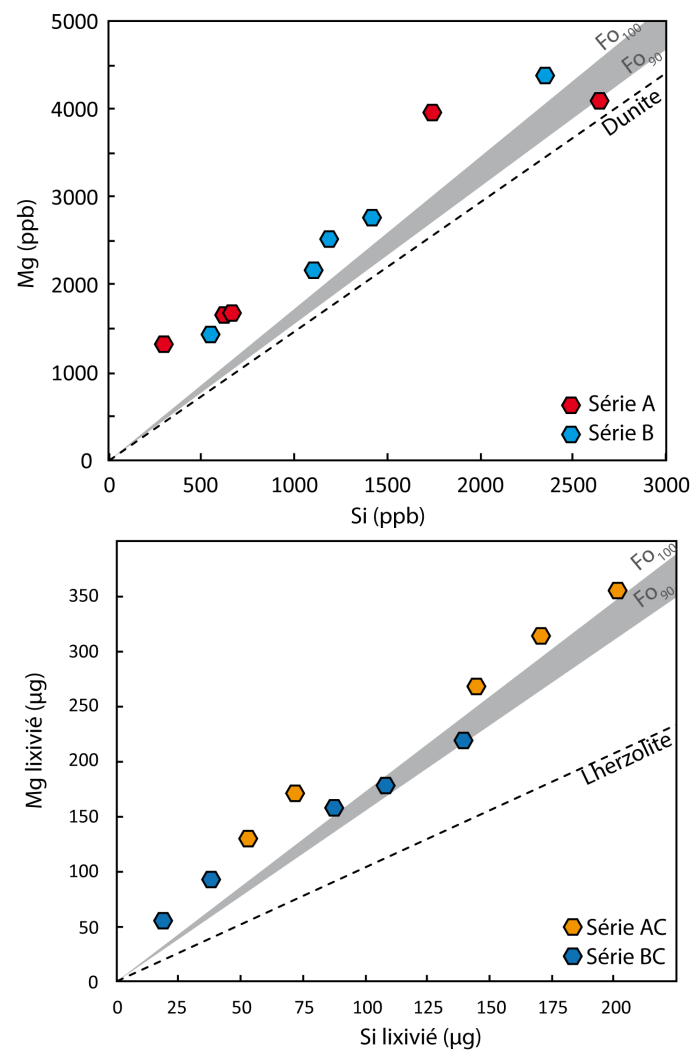


Figure 4.7 : Concentration en Mg dans le lixiviat (pour les séries A et B) et quantité de matière lixiviée (pour AC et BC) en fonction du Si en solution. Les hexagones représentent les données expérimentales. Le champ gris représente les compositions théoriques pour une dissolution congruente d'olivine magnésienne (Fo₉₀ à Fo₁₀₀). La droite en pointillés représente la composition théorique de la solution pour une dissolution homogène de la roche de départ (pas de dissolution préférentielle d'un minéral par rapport aux autres).

On note une variabilité importante des concentrations mesurées, qui est imputable à l'hétérogénéité de la poudre utilisée pour l'expérience, ainsi qu'aux conditions de prélèvement de la solution de lixiviation, qui seront à améliorer (par exemple en faisant suivre la centrifugation par une filtration ; ayant initialement des doutes sur le fait que la filtration puisse engendrer un fractionnement isotopique, nous avons préféré la centrifugation dans nos expériences). Toutefois, en reportant la concentration en Mg en fonction de la concentration en Si dans le lixiviat (Figure 4.7), il apparaît que celles-ci sont corrélées. Comparons les rapports de concentrations Mg/Si dans le lixiviat avec celui théoriquement obtenu en dissolvant la roche de façon congruente (tous les minéraux se dissolvent à la même vitesse). Dans ce cas, le rapport Mg/Si dans la solution devrait être le même que celui de la roche de départ (trait pointillé). Or, les solutions sont systématiquement enrichies en Mg (ou appauvries en Si) par rapport à cette composition théorique.

L'olivine étant le minéral qui s'altère le plus facilement aux conditions de surface (Goldich, 1938), nous testons aussi le cas pour lequel ce minéral serait le seul à se dissoudre. La plupart des olivines du manteau supérieur ont une composition comprise entre Fo₉₀ et Fo₉₉ ; en conséquence, nous avons reporté la gamme de rapport Mg/Si correspondant à une dissolution congruente de telles olivines (champ gris). Là encore, notons que les lixiviats sont enrichis en Mg (ou appauvris en Si) par rapport la composition qu'ils devraient présenter dans le cas d'une simple dissolution congruente des olivines.

La précipitation de phases secondaires silicatées avec un rapport Mg/Si plus faible que celui de l'olivine est une explication probable pour l'enrichissement en Mg (ou l'appauvrissement en Si) dans la solution. En effet, celle-ci engendrerait un appauvrissement préférentiel de la solution en Si comme observé sur la Figure 4.7. Une autre hypothèse est envisageable : la dissolution rapide d'une phase avec un rapport Mg/Si plus élevé que celui de la forstérite (ou d'une phase contenant du Mg mais pas de Si). Nous ne privilégions pas cette hypothèse car nous n'avons pas identifié de phase présentant ces caractéristiques (dissolution rapide et rapport Mg/Si élevé).

A ce stade, nous pouvons aussi remarquer que les résultats obtenus pour les séries A et B donnent des résultats très proches les uns des autres, que ce soit en terme de pH de la solution finale, ou en termes de concentrations en éléments majeurs et traces. Il semble que ce ne soit donc pas le pH de la solution de départ qui contrôle la dissolution aux échelles de temps que nous considérons, mais plutôt la saturation de la solution.

Lixiviation de Hf et W

J'ai reporté sur la Figure 4.8 les concentrations dans les lixiviats (pour les séries A et B) en Hf et W en solution et les quantités de matière cumulée (séries AC et BC) pendant la durée de l'expérience.

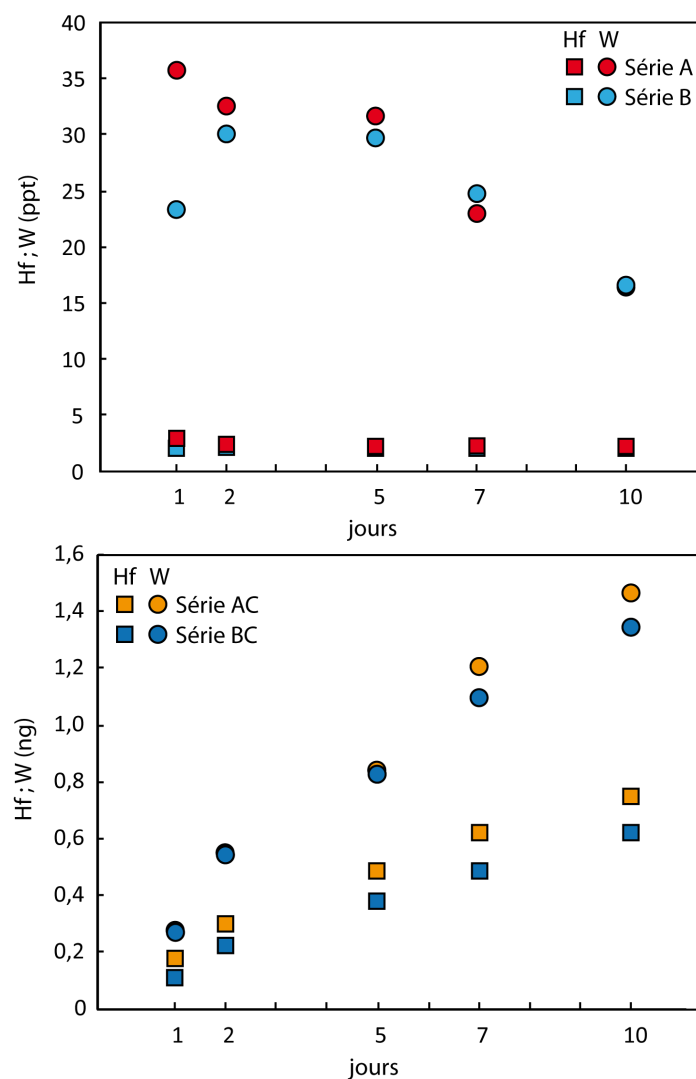


Figure 4.8 : Hf et W lixivié dans les expériences en système fermé (exprimés en concentrations dans le lixiviat) et en système semi-ouvert (exprimés en quantité de matière lixiviée).

En système fermé, les concentrations en Hf en solution restent très faibles (autour de 2 ppt) et les concentrations en W décroissent globalement au cours du temps. Cela peut s'expliquer par le fait que la dissolution minérale est très importante les deux premiers jours, et beaucoup moins rapide ensuite. Dans la série B, la concentration en W augmente jusqu'à j₂, alors qu'elle est maximale à j₁ pour la série A. Cela pourrait s'expliquer par une cinétique de réaction de dissolution des silicates plus lente à pH élevé : l'état d'équilibre serait identique mais il est plus rapidement atteint dans la série A que dans la série B. Lorsque cet état d'équilibre est atteint, des phases secondaires commencent à précipiter. La décroissance de la concentration du W en solution peut alors tout à fait s'expliquer par une co-précipitation du W avec les minéraux secondaires qui se forment, ou par une adsorption du W sur ces phases secondaires. Nous essaierons de tester ces hypothèses en faisant des modélisations numériques de dissolution-précipitation avec l'aide de PHREEQC, et en comparant les quantités de minéraux secondaires formés à cette décroissance observée de la concentration du W en solution (voir paragraphe 4.4.3.3.).

Au contraire, les expériences en système semi-ouvert montrent que les quantités de W et de Hf lessivés sont croissantes au fur et à mesure des renouvellements de solution. Cela s'explique par le fait que le remplacement régulier de la solution de lixiviation déplace l'équilibre vers la dissolution des silicates, libérant ainsi les éléments traces qu'ils renferment. Les concentrations en W augmentent plus rapidement que les concentrations en Hf, alors que la roche de départ contient plus d'Hf. Cela est en accord avec nos hypothèses de départ selon lesquelles le W est plus stable en solution et donc plus facilement mobilisé que l'Hf.

De plus, cette étude nous montre que les quantités de matière mises en solution sont très faibles : 1,5 à 1,7 ng en une étape dans le cas des séries A et B (dunite) ; et la même quantité de matière (W) en 5 étapes pour les séries AC et BC. Ces quantités de matière représentent de l'ordre de 1% de la quantité de W contenu dans la roche de départ. Pour effectuer des analyses isotopiques, nous avons besoin d'au moins 20 ng de W. Nous ne pouvons donc pas déterminer la composition isotopique des lixiviats et des phases solides de ces séries d'expériences.

Pour rendre ces analyses envisageables, il sera nécessaire de dimensionner les expériences différemment :

- préférer les systèmes ouverts pour déplacer les équilibres chimiques dans le sens des réactions de dissolution ;
- travailler avec des rapports eau/roche plus importants pour les mêmes raisons ;
- augmenter la quantité de matériel initial (poudre) ;
- travailler avec des échantillons beaucoup plus riches en W (idéalement plusieurs centaines de ppb).

S'il n'est pas ici possible d'effectuer des analyses isotopiques, ces résultats nous permettent tout de même de prédire que, dans les systèmes naturels, la mobilisation du tungstène sera directement liée à la dissolution et à la formation de minéraux secondaires, et non pas à la diffusion, qui est extrêmement lente aux températures considérées (Kleine *et al.*, 2008). Le fractionnement isotopique observé dans les roches totales altérées sera donc *a priori* à relier à la dissolution préférentielle de certains minéraux ayant des signatures isotopiques particulières, mais aussi au fractionnement isotopique induit lors de l'adsorption et/ou de la coprécipitation du W avec les phases secondaires néoformées.

4.4.2. Surfaces altérées et minéraux secondaires

Maintenant que nous avons montré que les résultats expérimentaux, nous nous proposons de décrire l'effet de l'altération sur les phases minérales considérées dans cette étude.

Evolution des minéraux primaires

Les planches des Figure 4.9, Figure 4.11 et Figure 4.12 présentent les résultats obtenus au MEB pour la caractérisation des surfaces des phases minérales avant et après altération (charges expérimentales). La Figure 4.9 représente des cristaux avant lixiviation. Les minéraux primaires identifiés dans les échantillons correspondent à ceux qui avaient été au préalable déterminés par EDS : olivine, pyroxène, spinelle.

Les spectres EDX (Figure 4.10) permettent d'obtenir une composition semi-quantitative de ces minéraux. Nous avons ainsi pu confirmer que les pyroxènes sont très riches en Mg et Ca et contiennent peu de Fe. Ils appartiennent donc à la série diopside-augite-pigeonite (clinopyroxènes). Les olivines sont très riches en Mg leur composition est très proche de celle du pôle forstérite.

Dans ce qui suit, nous nous sommes particulièrement intéressés aux olivines. Après 10 jours de lixiviation en système fermé (Figure 4.11), les surfaces semblent avoir été peu modifiées par l'interaction avec les fluides d'altération. En effet, que l'on observe les minéraux issus de la série A (altérés en milieu acide) ou de la série B (altérés en milieu basique), les grains présentent des surfaces intactes, des angles peu arrondis et pas de figures de dissolution.

Nous en déduisons que l'altération en système fermé (à l'échelle d'une dizaine de jours) a peu d'effet visible sur les surfaces minérales. Cela est en accord avec les modélisations effectuées avec PHREEQC dans lequel nous avons calculé que le système n'évolue que très peu après les quelques premières heures. Les grains les plus fins de la poudre se dissolvent très rapidement et la solution atteint des concentrations proches de celles à l'équilibre.

Au contraire, les surfaces minérales des olivines observées après 125 jours de lixiviation en système semi-ouvert présentent d'importants indices de dissolution (Figure 4.12).

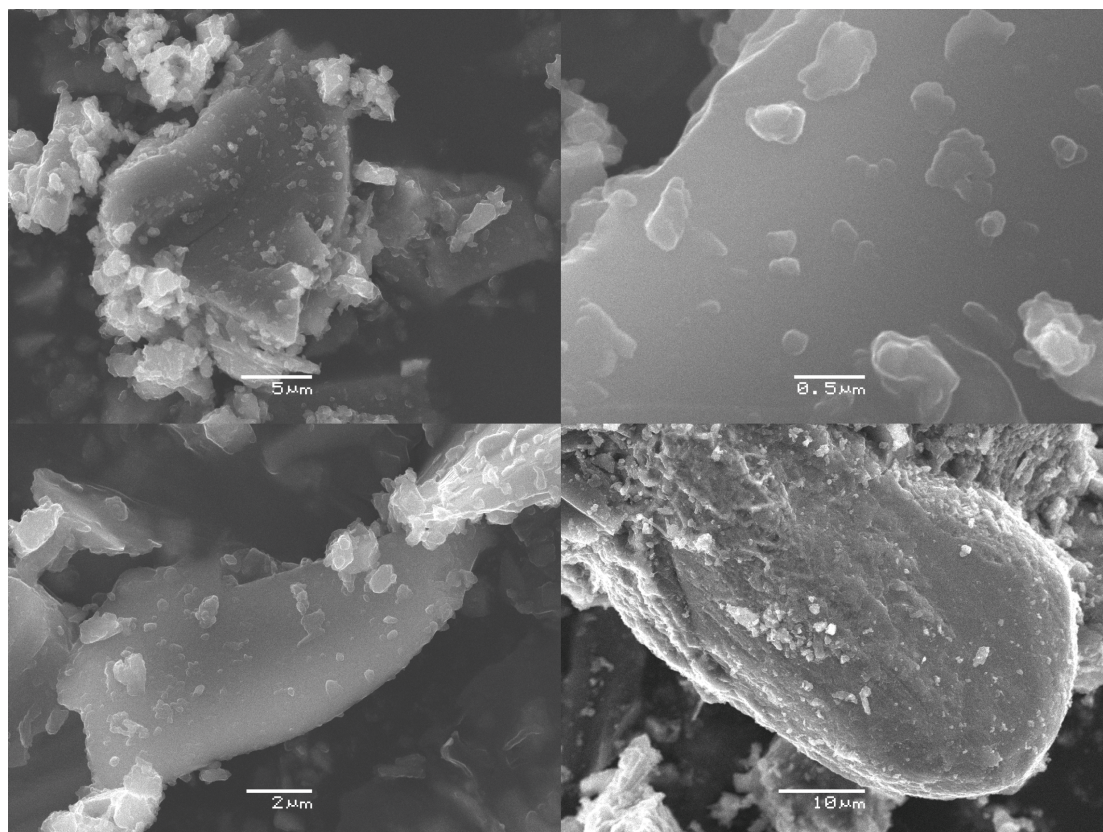


Figure 4.9 : Minéraux primaires observés dans la poudre de dunite utilisée pour les expériences de lixiviation. De gauche à droite et de haut en bas : olivine (vue d'ensemble), olivine (surface), pyroxène (de la série diopside-augite-pigeonite), spinelle.

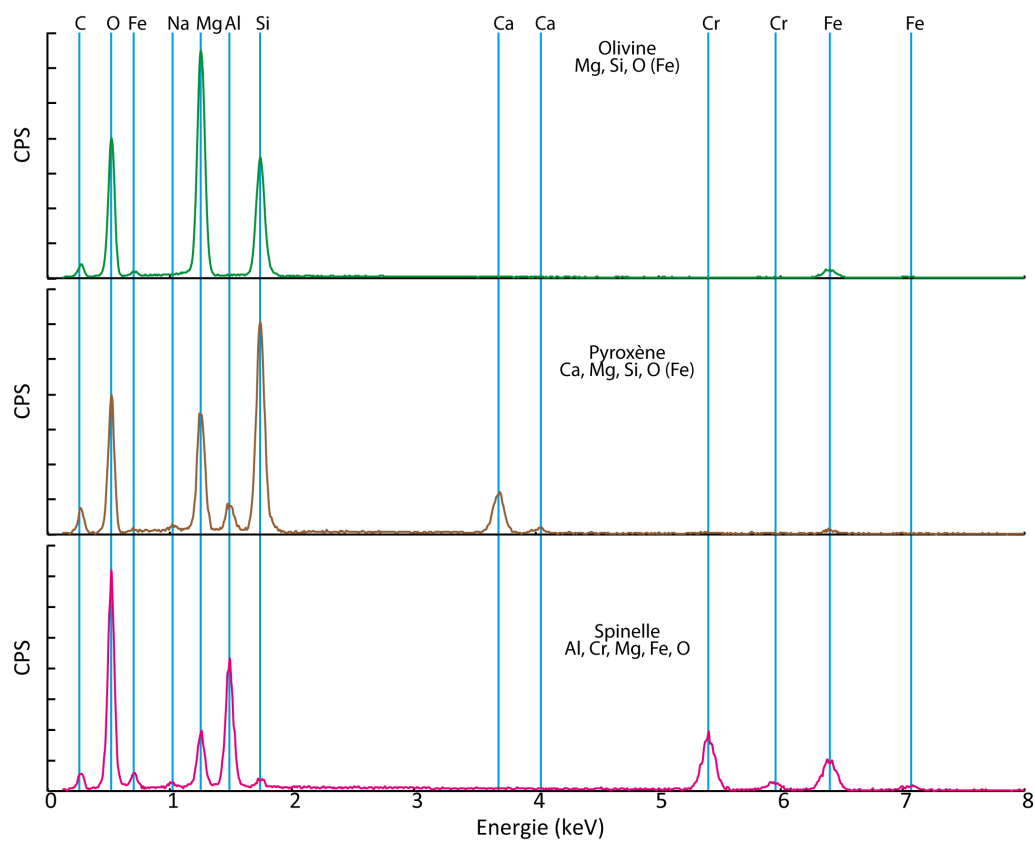


Figure 4.10 : Spectres EDX des minéraux présentés dans la Figure 4.9.

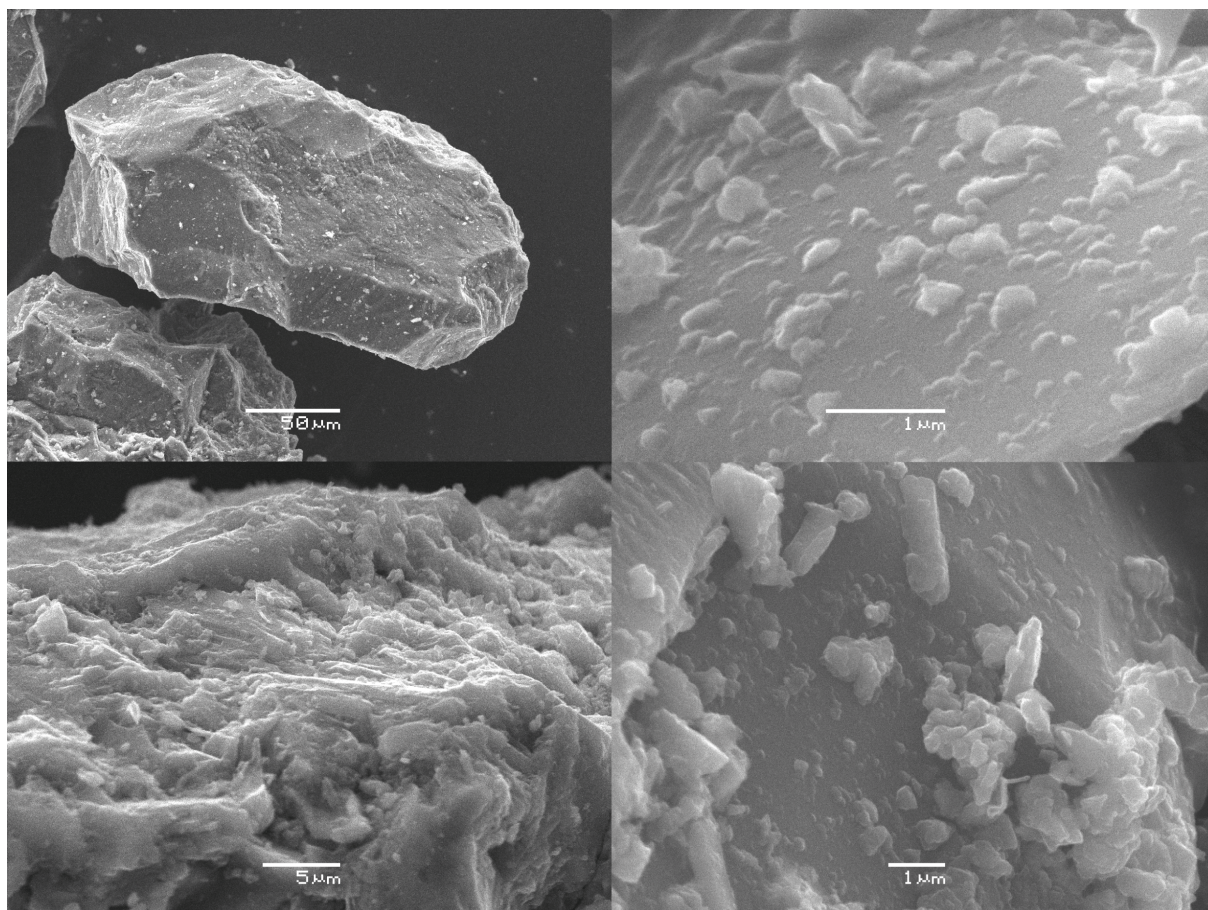


Figure 4.11 : Etat de surface des minéraux primaires (olivines) après 10 jours de lixiviation en système fermé. Il est possible que les placages et autres petits minéraux visibles sur les photographies soient un mélange de minéraux secondaires, de fragments d'olivine et d'antigorite. Toutefois, ceux-ci sont trop petits pour être analysés avec précision.

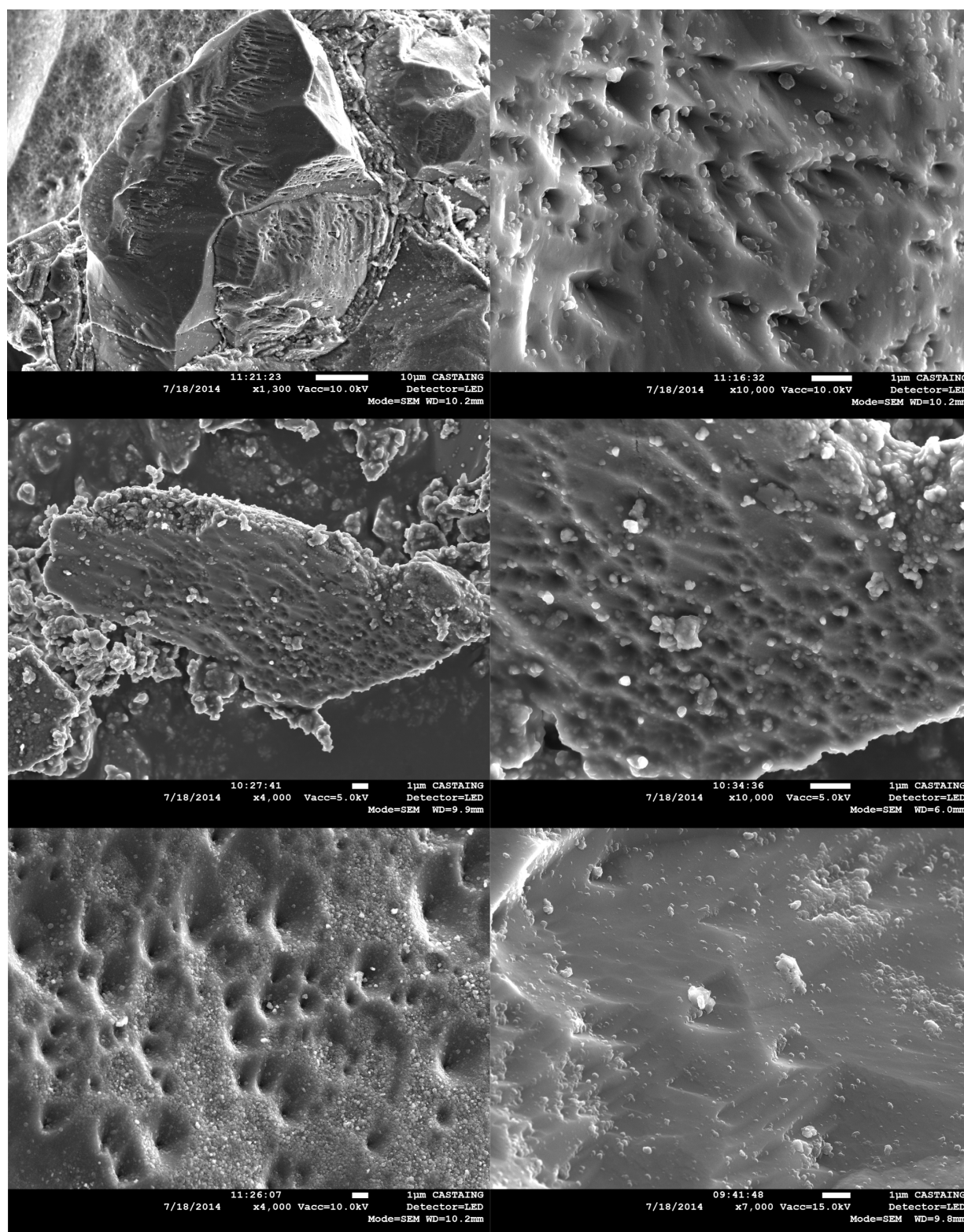


Figure 4.12 : Diversité des puits de dissolution observés dans les olivines des séries AC (images A, B, E) et BC (images C, D, F). Images SEM : A - grandissement : M = x1 300, tension d'accélération : Vacc = 10 kV ; B - M = x10 000, Vacc = 10 kV ; C - M = x4 000, Vacc = 5 kV ; D - M = x10 000, Vacc = 5 kV ; E - M = x4 000, Vacc = 10 kV ; F - M = x7 000, Vacc = 15 kV.

Ces figures de dissolution sont beaucoup plus abondantes sur les minéraux altérés à pH acide (série AC), mais sont aussi visibles sur les minéraux altérés à pH basique (série BC). Il s'agit notamment de puits de dissolution coniques, similaires à ceux observés par Velbel (2009).

Minéraux secondaires

L'altération de minéraux ferromagnésiens peut théoriquement entraîner la précipitation de minéraux secondaires tels que phyllosilicates (saponites, nontronites, serpentines) et oxydes et hydroxydes de fer. Ces minéraux ont tous été identifiés comme produits de l'altération dans les matrices de chondrites carbonées altérées (ex : Zolensky *et al.*, 1993).

Toutefois, les fractions fines mises en suspension (canon à ultrasons) et récupérées après lixiviation dans les échantillons A, B, AC et BC n'ont pas permis d'observer de tels minéraux. Les images BEI obtenues sur ces fractions montrent une très grande homogénéité en termes de minéralogie, et les spectres EDX sont ceux de silicates de magnésium et de fer. La composition correspond à celle de l'olivine, mais aussi de l'antigorite, et il faudrait effectuer d'autres analyses sur ces poudres (ex : DRX) pour déterminer si ce sont des fragments d'olivine ou des cristaux d'antigorite. Si ce sont des antigorites, il est très probable qu'une grande partie de celle-ci provienne de la poudre de départ, tout comme l'olivine, et que seule une faible fraction se soit formée pendant l'expérience. En effet, nous avons identifié de l'antigorite dans les échantillons naturels utilisés pour l'expérience.

D'autre part, j'ai présenté en introduction une synthèse de Brearley (2006) qui détaille les différents minéraux d'altération retrouvés dans les chondrites. Parmi ceux-là figurent de nombreuses évaporites (carbonates, halogénures, sulfates). Nous avons donc évaporé les lixiviats AC₁₂₅ et BC₁₂₅ (à l'étuve, à 40°C), afin de concentrer les éléments en solution et d'observer les minéraux qui précipitent. En effet, si la thermodynamique prédit que certains minéraux sont sursaturés en solution et devraient précipiter, c'est la cinétique chimique qui contrôle la précipitation : les minéraux les plus sursaturés ne sont pas forcément ceux qui précipitent en premier.

Dans le cas des expériences AC125 et BC125, les résultats sont très différents. Parmi les minéraux issus de l'évaporation de BC125 (Figure 4.13), on retrouve uniquement deux phases : des cristaux cubiques et des sphérules.

Les spectres EDS (Figure 4.14) des cristaux cubiques indiquent qu'ils sont composés de chlore et de sodium, ce sont donc des cristaux de halite. Les sphérules sont riches en carbone, oxygène, et contiennent aussi Na, Si, Ca, F et Cl. Leur forme sphéroïde et leur composition suggèrent qu'il s'agit d'un assemblage amorphe de divers carbonates et silicates.

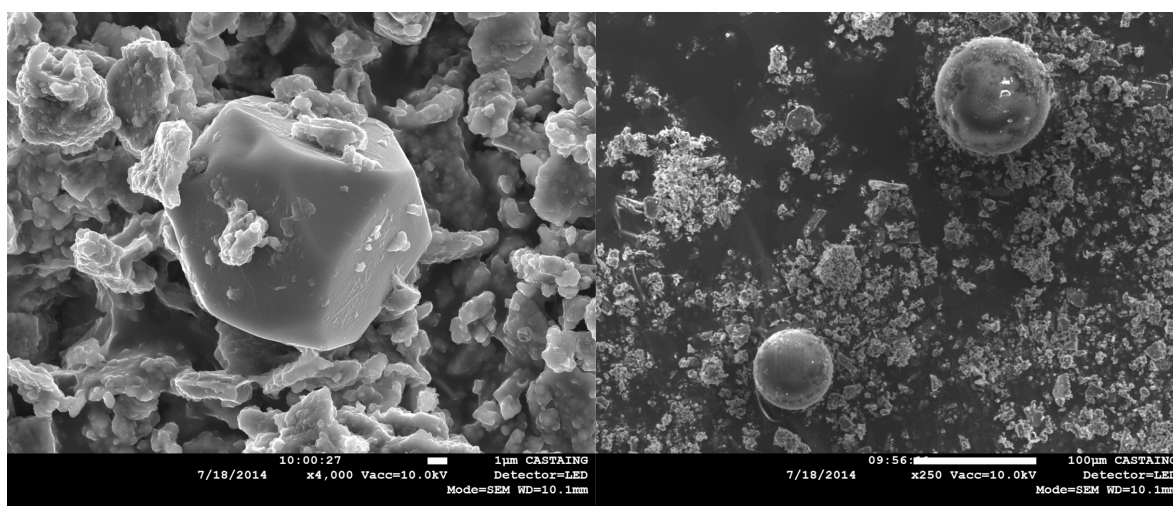


Figure 4.13 : Minéraux secondaires précipités à partir du lixiviat BC125. A gauche un cristal de halite et à droite des sphérules de carbonate amorphe.

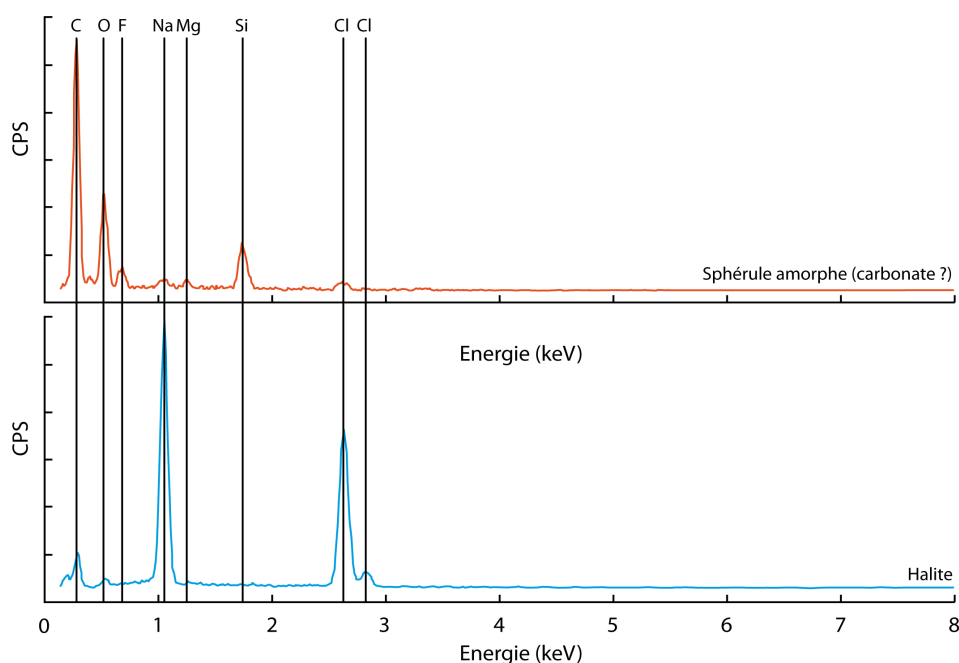


Figure 4.14 : Spectres EDS des minéraux présentés dans la Figure 4.13.

Les minéraux issus de l'évaporation de l'expérience AC₁₂₅ sont beaucoup plus variés. Les images SEI et BEI présentées dans la Figure 4.15 montrent la présence de halite, comme pour BC₁₂₅, mais aussi un grand nombre d'autres minéraux ne contenant pas ou peu de silice.

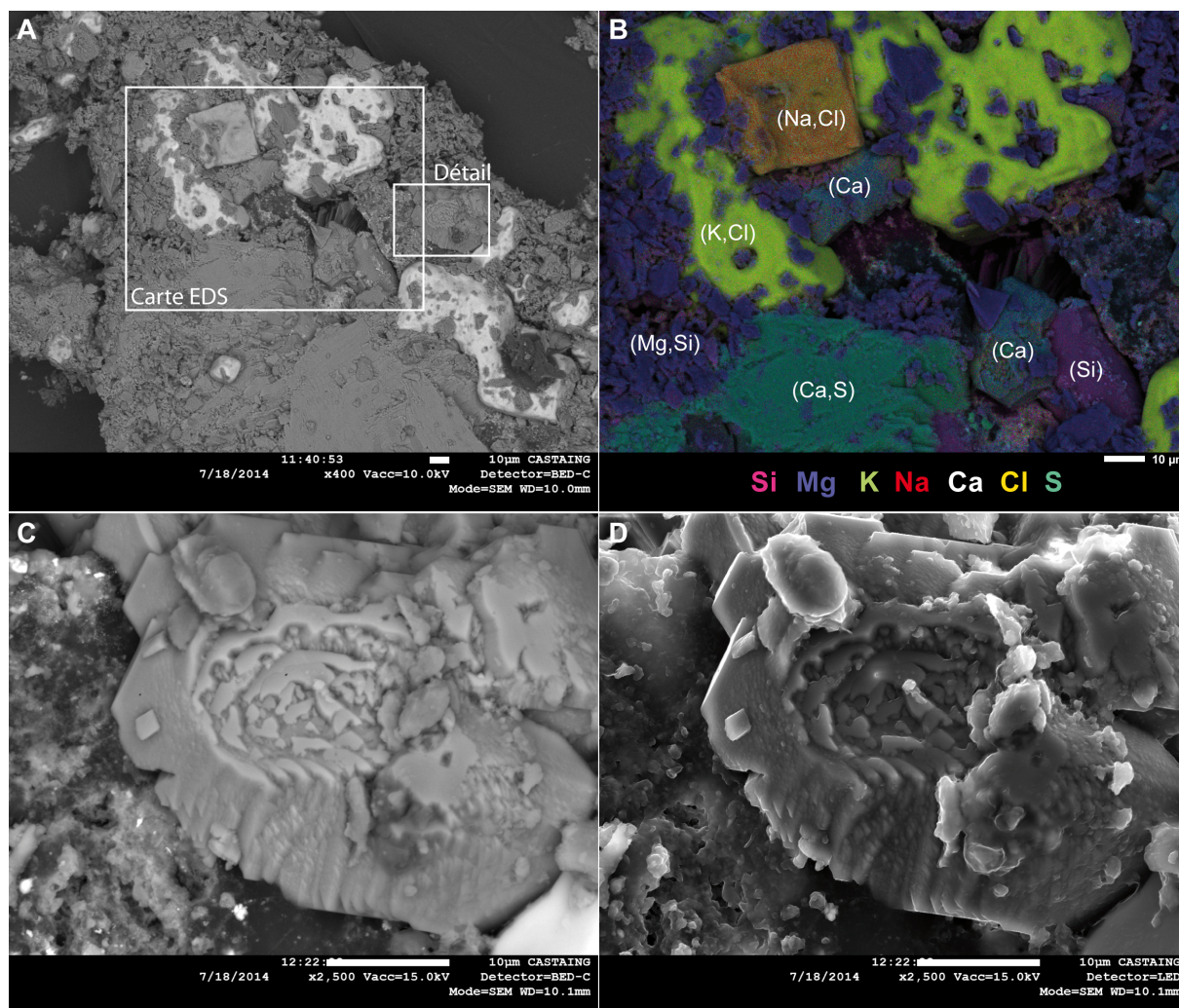


Figure 4.15 : Minéraux issus de l'évaporation du lixiviat AC₁₂₅. A et C sont des images BEI, B est une cartographie EDS et D est une image SEI. Les spectres EDS obtenus sur les différentes phases de B sont présentés dans la Figure 4.16 ; C et D représentent un carbonate de calcium (calcite ou aragonite).

Les spectres EDS (Figure 4.16) de ces minéraux montrent qu'il s'agit essentiellement d'évaporites : halite (NaCl), sylvite (KCl), gypse ou anhydrite (CaSO₄), calcite ou aragonite (CaCO₃). De petits silicates de magnésium sont aussi présents, mais il est difficile de déterminer si ce sont des fragments d'olivine ou des petites antigorites. Nous avons également observé un cristal composé uniquement de silice. Il pourrait s'agir d'un petit éclat issu du mortier qui a servi à broyer la poudre de

péridotite utilisée dans l'expérience, mais il est possible d'envisager que ce soit une calcédoine (SiO_2) amorphe cristallisée lors de l'évaporation.

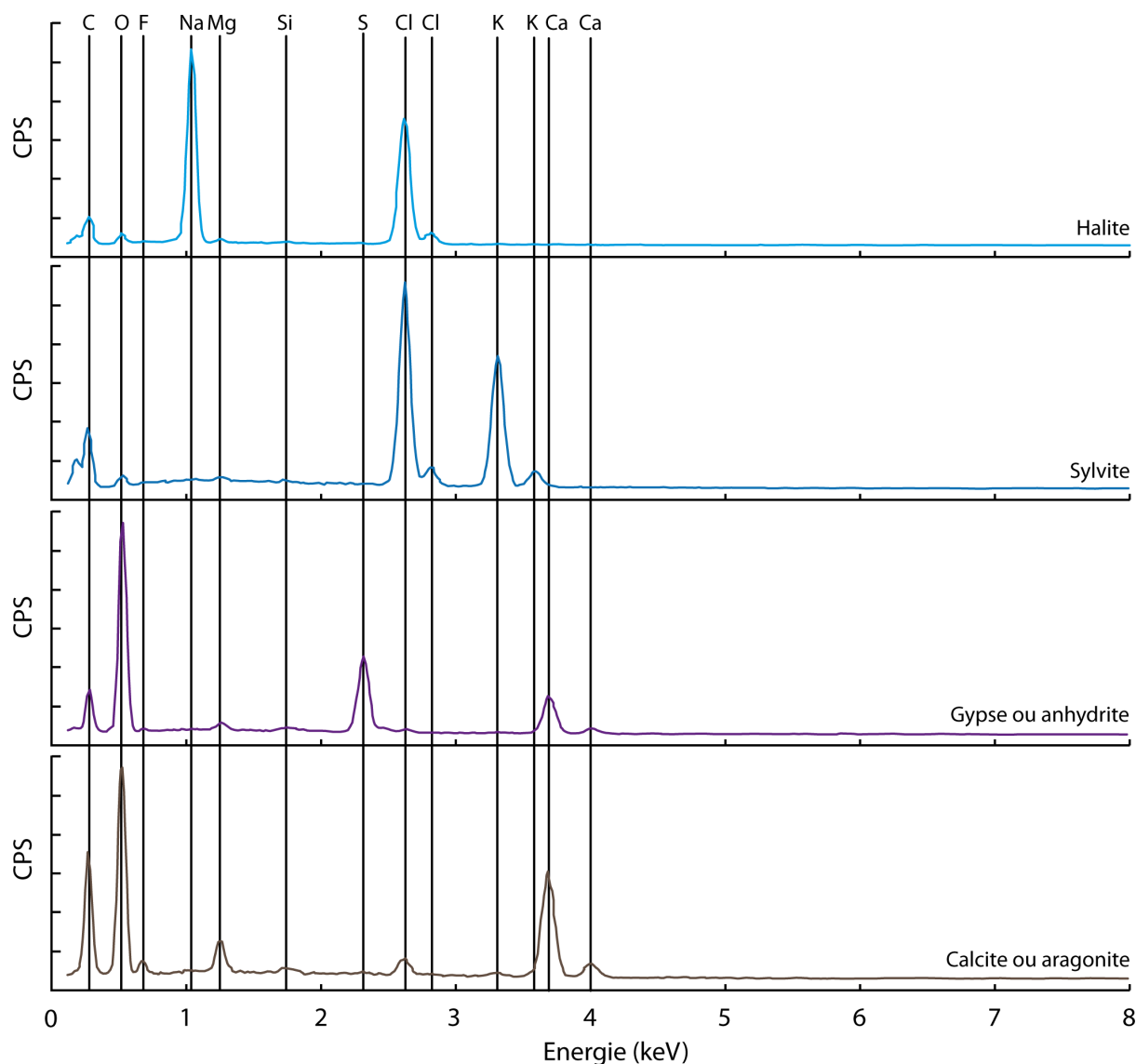


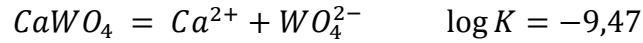
Figure 4.16 : Spectres EDS des minéraux présentés dans la Figure 4.15.

4.4.3. Fractionnement isotopique du W associé à l'équilibre dissolution-précipitation de la scheelite

L'importante solubilité du W et les observations réalisées sur les chondrites CV, qui montrent un fractionnement isotopique pouvant être relié à leur degré d'altération, soulèvent une question importante : les équilibres en phase aqueuse et les équilibres de dissolution et précipitation minérale engendrent-ils un fractionnement isotopique ?

Dans ce paragraphe, j'apporte un premier élément de réponse en étudiant la dissolution-précipitation de la scheelite. Ce minéral est un tungstate de calcium

(CaWO_4), dont l'équation de dissolution est bien connue (Naumov *et al.*, 1974; Robie *et al.*, 1978) :



Dans ce qui suit, nous supposons que l'équilibre chimique a été atteint. J'ai choisi de mettre en solution un large excès de Scheelite broyée finement de façon à atteindre l'équilibre rapidement et à optimiser les échanges entre la phase solide et la phase liquide. J'ai donc versé approximativement 20 mg de scheelite dans 10 mL d'eau milliQ, et j'ai porté l'ensemble à 110 °C (en étuve), comme dans les expériences précédentes. Après 8 jours, l'échantillon a été sorti de l'étuve, refroidi puis centrifugé. Le surnageant et la phase solide ont été séparés pour être tous deux analysés individuellement. Des analyses isotopiques ont été effectuées sur le MC-ICPMS Neptune (Thermo Finnigan®) à l'Observatoire Midi-Pyrénées, en utilisant la procédure décrite au chapitre 2. Pour mesurer directement le fractionnement solide-liquide associé à cet équilibre, j'ai adapté le protocole de *standard-sample bracketing* en alternant l'analyse de la phase aqueuse et celle de la phase solide (au lieu de standard et échantillon). J'ai ensuite calculé le fractionnement liquide-solide grâce à l'équation suivante :

$$\Delta_{l-s} = 1000 \times \left(\frac{R_l}{R_s} - 1 \right) \quad (\approx \delta_l - \delta_s)$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.8 : Fractionnement isotopique du W entre la phase liquide et la phase solide à l'équilibre.

	$\delta^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$	2SD	$\delta^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$	2SD	$\delta^{186}\text{W}/^{184}\text{W}$	2SD	$\delta(2/4)$ (amu ⁻¹)	2SD	$\delta(3/4)$ (amu ⁻¹)	2SD	$\delta(6/4)$ (amu ⁻¹)	2SD	δ, amu^{-1}	2SD
Aliq-sol	-0,12	0,02	-0,09	0,01	0,12	0,03	0,06	0,01	0,09	0,01	0,06	0,01	0,07	0,03
Aliq-sol	-0,12	0,03	-0,07	0,01	0,15	0,03	0,06	0,02	0,07	0,01	0,07	0,02	0,07	0,01
Moy ; 2SE													0,07	0,01

Le fractionnement isotopique du W de la scheelite entre la phase liquide et la phase solide vaut :

$$\Delta_{l-s} = 0,07 \pm 0,01 \delta. \text{amu}^{-1}$$

L'équilibre de dissolution-précipitation de la scheelite entraîne donc un enrichissement (faible mais mesurable et reproductible) de la phase liquide en isotopes les plus lourds. De tels enrichissements de la phase liquide en isotopes lourds, engendrés par des équilibres abiotiques de dissolution-précipitation, ont déjà été observés pour des systèmes isotopiques de métaux de transition comme le Mo, Fe, S ou encore le Cu, en conditions naturelles (ex : Archer et Vance, 2008; Cameron et Vance, 2014; Sharma *et al.*, 2013; Vance *et al.*, 2008) ou contrôlées (Brantley *et al.*, 2004).

Je présente ici le fractionnement isotopique du W à l'équilibre de dissolution-précipitation de la scheelite, étape indispensable vers une meilleure compréhension du comportement et du fractionnement isotopique du W lors des interactions fluide-roche. Une étude plus approfondie devra faire suite à ce travail et sera nécessaire pour obtenir une compréhension réelle des mécanismes en jeu et de leurs conséquences sur le fractionnement isotopique du W.

Dans ce paragraphe, nous avons observé un enrichissement de la phase liquide en isotopes lourds, ce qui ne va pas dans le même sens que ce que nous avons observé pour les chondrites CV, pour lesquelles c'est le résidu solide qui s'enrichit en isotopes lourds. Mais il faut garder à l'esprit que dans le cas de la dissolution de la scheelite, c'est un fractionnement à l'équilibre qui est observé, alors que dans le cas des chondrites CV, il s'agit probablement d'une dissolution préférentielle de certains minéraux lors de l'altération.

Une nouvelle étape de cette étude consiste en la modélisation numérique des phénomènes. Dans ce qui suit, nous présentons les résultats de simulations informatiques reproduisant les expériences d'altération présentées au début de ce chapitre, et simulant le passage en solution du W lors des dissolutions minérales, ainsi que la spéciation de cet élément en solution.

4.4.4. Modélisations numériques : PHREEQC

La dissolution des minéraux ferromagnésiens étant un phénomène très étudié, il est possible de la modéliser, et donc de comparer les résultats de nos expériences en comparant certains résultats que nous avons obtenus avec ce que prédit la théorie pour la dissolution minérale et les équilibres en solution. Pour ce faire, nous avons utilisé

PHREEQC version 3 (Parkhurst et Appelo, 2013) : un logiciel de modélisation géochimique développé par l'USGS (United States Geological Survey). PHREEQC v3 permet notamment de modéliser des réactions d'interactions fluides-roches, dissolution, cristallisation, spéciation en solution. Pour les modélisations qui suivent, nous avons utilisé la base de donnée du LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory (Delaney et Lundeen, 1990) qui recense les constantes d'équilibre (spéciation et dissolution) d'un grand nombre d'espèces solides et en solution.

Les scripts PHREEQC correspondant à l'étude qui suit sont présentés dans les Annexe 1 et Annexe 2. Ils ont été rédigés de façon à respecter les étapes de la procédure que nous avons suivie pour l'étude expérimentale (préparation de la solution d'altération, chauffage puis dissolution).

Initialisation

Le bloc d'initialisation donne les caractéristiques de la solution de départ, qui servira pour préparer la solution d'altération. Dans le cas présent, il s'agit de 0,05L d'eau milliQ à température ambiante (20°C). De façon à initialiser les éléments majeurs à des concentrations négligeables mais non-nulles, j'ai imposé les concentrations en Si, K, Al, Na, Mg, Mn, Ca, Fe, Ti et C comme toutes égales à 10^{-13} mol.L⁻¹ dans cette solution.

Solutions d'altération

Pour les solutions d'altérations, j'ai considéré les mêmes paramètres que dans l'étude expérimentale : j'ai virtuellement préparé une solution d'HCl à pH4 (à 20°C) et une solution de soude (NaOH) à pH=8 (à 20°C) à partir d'eau pure. J'ai également fixé une pression partielle de dioxygène à $10^{-4,5}$ bar soit 32ppm (pression partielle moyenne dans la boîte-a-gants au cours de nos expériences). J'ai ensuite imposé un chauffage de ces solutions jusqu'à 110°C, en deux étapes.

Dissolution simple et cinétique de réaction

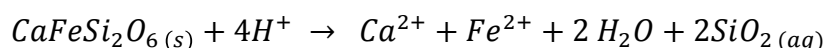
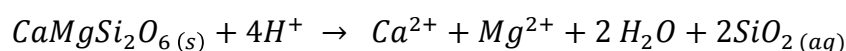
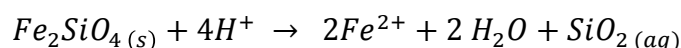
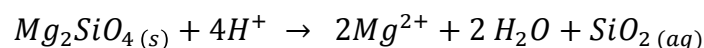
Dans un premier temps, je n'ai modélisé que la dissolution des minéraux de la poudre de départ, sans m'occuper de la précipitation de minéraux secondaires. Le

système est donc contrôlé par la cinétique de dissolution des olivines et des pyroxènes. De façon à simplifier la modélisation, je n'ai pas considéré les minéraux comme des solutions solides, mais comme des pôles purs dont les proportions sont proches de celles retrouvées dans les solutions solides. J'ai donc utilisé le système présenté dans le Tableau 4.9.

Tableau 4.9 : Pôles purs utilisés pour la modélisation PHREEQC et leurs pourcentages molaires.

Espèce minérale (formule)	Olivines		Pyroxènes	
	Forstérite (Mg ₂ SiO ₄)	Fayalite (Fe ₂ SiO ₄)	Diopside (CaMgSi ₂ O ₆)	Hedenbergite (CaFeSi ₂ O ₆)
<i>f</i>	67%	13 %	10%	10%

Les équations de dissolution associées à ces différentes phases sont les suivantes (les constantes d'équilibres, log K, ne sont pas données ici : elles sont directement calculées par PHREEQC en fonction de T) :



La dissolution minérale est influencée par une grande diversité de facteurs. Les plus importants incluent : la température, la composition de la solution (en particulier le pH), la surface minérale disponible pour la dissolution, et le taux de saturation (c'est-à-dire la concentration de l'élément en solution par rapport à la concentration d'une solution saturée). D'autres facteurs comme la présence de ligands en solution peuvent être incorporés dans les lois de vitesse mais ils ne sont pas pertinents dans notre cas.

La majorité des études relatives aux vitesses de dissolution sont issues d'expériences de laboratoire. Ces dernières considèrent presque toutes des conditions « loin de l'équilibre », ce qui signifie que les expériences sont menées de telle façon que la vitesse de dissolution minérale soit maximale.

Dans la plupart des études expérimentales, l'expression de la vitesse de réaction prend en compte les facteurs listés ci-dessus. L'expression générale est communément de la forme (Lasaga, 1984) :

$$r = A e^{-\frac{E_a}{RT}} a_{H^+}^n (1 - \Omega)$$

Dans cette équation, A [$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$] est le facteur pré-exponentiel d'Arrhénius propre à chaque minéral et déterminé expérimentalement, E_a [kJ.mol^{-1}] est l'énergie d'activation, $R = 8,3145 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, T [K] est la température, a_{H^+} est l'activité du proton et n est l'ordre de la réaction par rapport au proton, Ω est le taux de saturation de la phase en solution.

A chacune de ces phases minérales est associée une loi de vitesse de dissolution v [mol.s^{-1}], calculée en multipliant le taux de dissolution r [$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$] par la surface réactive S [cm^2].

$$v = A e^{-\frac{E_a}{RT}} a_{H^+}^n S (1 - \Omega)$$

Dans cette équation, A [$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$] est un facteur pré-exponentiel propre à chaque minéral et déterminé expérimentalement. E_a [kJ.mol^{-1}] est l'énergie d'activation, $R = 8,3145 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, T [K] est la température, a_{H^+} est l'activité du proton et n est l'ordre de la réaction par rapport au proton, Ω est le taux de saturation de la phase en solution. La surface réactive S [cm^2] correspond à la surface spécifique de la poudre (en $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$) (voir paragraphe 4.2.1.2) multipliée par la masse de poudre utilisée (en g). Elle vaut $\sim 13\,000 \text{ cm}^2$ pour les 2,5 g de dunité des séries A et B, et $\sim 60\,000 \text{ cm}^2$ pour les 5 g de lherzolite des séries AC et BC.

Dans cette loi de vitesse, nous noterons k la constante de dissolution pour un minéral :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Ce facteur k a été déterminé pour un certain nombre de minéraux. A 110°C , il vaut $5,17.10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour la forstérite (Hänchen *et al.*, 2006), en première

approximation, nous utiliserons cette valeur pour la fayalite aussi). Pour le diopside, à 110°C, il vaut $1,12 \cdot 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Knauss *et al.*, 1993) et nous utiliserons cette valeur également pour l'hédenbergite aussi. Les mêmes auteurs ont déterminé le facteur n : 0,46 pour l'olivine et 0,2 pour le diopside et l'hédenbergite.

Dans le script PHREEQC j'ai choisi une dissolution minérale par incréments sur une période de 10 jours (864 000 secondes) en calculant la composition de la solution toutes les heures.

4.4.5. Comparaison Modèle numérique – Expérience

Dans ce qui suit, je compare les résultats des modélisations analogiques (expériences de lixiviation en laboratoire) et ceux des modélisations numériques (PHREEQC).

pH et concentrations

Les pH théoriques (à 110°C) à l'équilibre pour ces expériences sont de 8,2 (série A) et 8,3 (série B) (Figure 4.17). Les pH réels mesurés dans les séries A et B sont respectivement compris entre 7,1 et 8,5 et entre 7,6 et 8,7. Les données mesurées et calculées sont donc en parfait accord, et les variations autour de la valeur théorique sont à imputer à la précision de l'appareil de mesure.

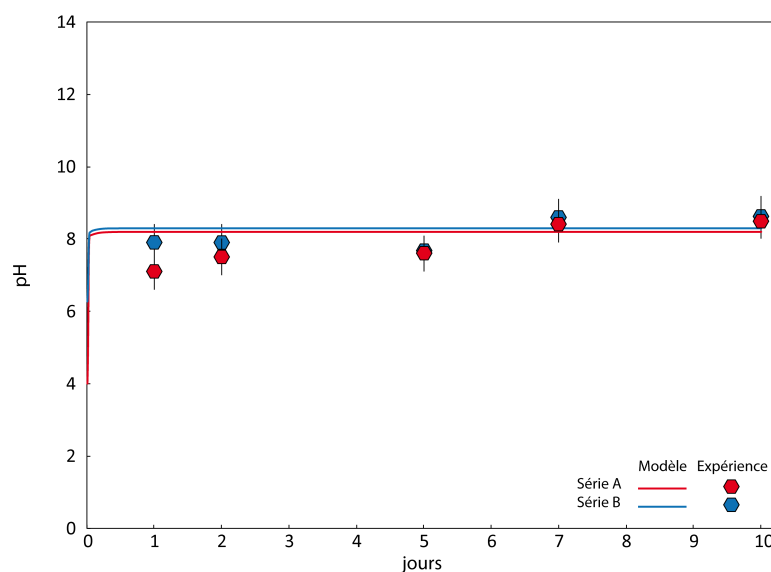


Figure 4.17 : Evolution théorique (traits pleins) du pH de la solution telle qu'estimée par les calculs thermodynamiques (PHREEQC) et pH mesuré (hexagones).

De la même manière, les concentrations en Mg et Si mesurées pour les séries A et B sont de l'ordre de 1 à 4 ppm (1000 à 4000 ppb), et les modélisations effectuées à l'aide de PHREEQC prédisent des concentrations entre 1,7 (B) et 2,4 (A) ppm pour le Mg et entre 1,5 (B) et 2,0 (A) ppm pour le Si. Les ordres de grandeur des concentrations théoriques et mesurées sont donc les mêmes (Figure 4.18).

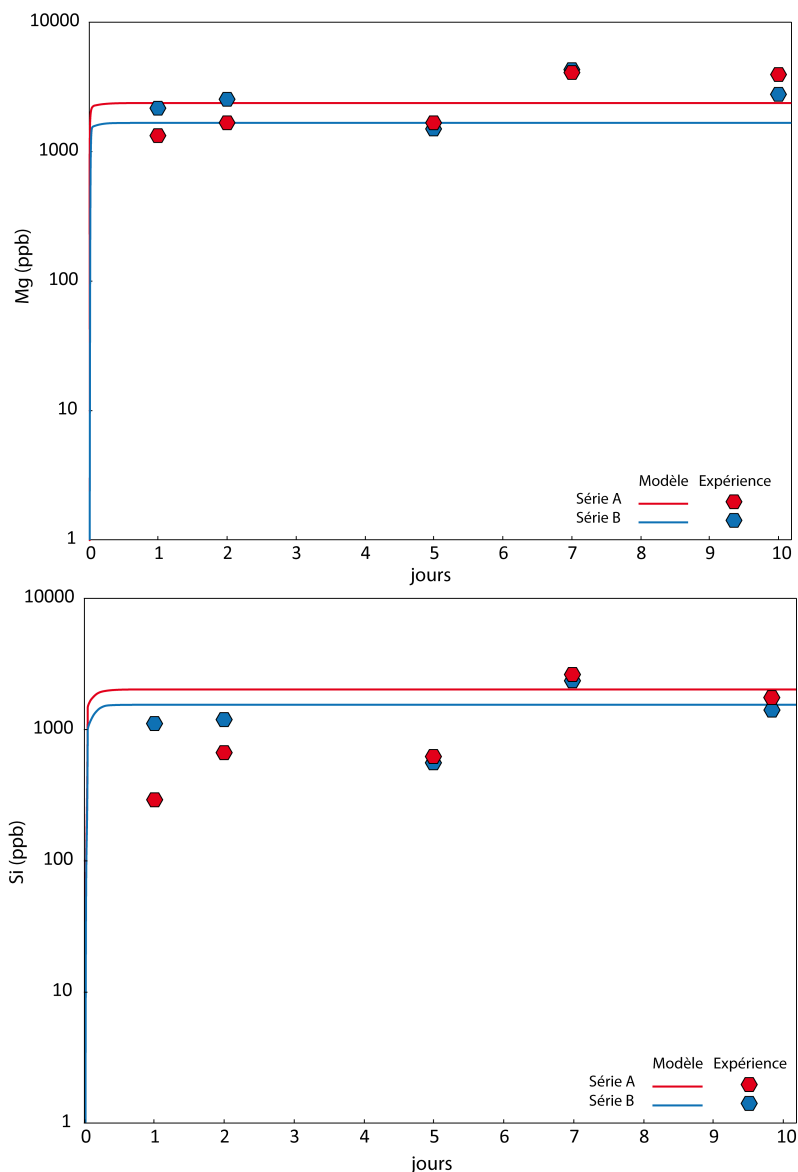


Figure 4.18 : Evolution des concentrations en Mg et en Si théoriques (traits pleins) et mesurés (hexagones) pour les expériences en système fermé.

Les modélisations numériques sont donc en accord avec les données expérimentales dans leur ensemble. Les différences entre les valeurs théoriques et les valeurs mesurées (pH et concentrations) peuvent être expliquées par différents facteurs. La modélisation numérique a par exemple certaines limites ; nous pouvons

citer : (1) les approximations faites pour les lois de vitesses, (2) le nombre limité de phases utilisées dans le modèle, (3) le fait que les phases utilisées sont des pôles purs et non pas des solutions solides. Toutefois, ces écarts entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales reflètent aussi certaines sources d'incertitude ou de biais expérimental : (1) l'erreur associée à l'électrode du pHmètre, (2) les incertitudes liées aux particules fines qui pourraient être encore en suspension dans le lixiviat après centrifugation, (3) les prélèvements effectués après refroidissement (2h) de la solution et (4) les erreurs analytiques et incertitudes sur les dilutions (ce paramètre est minime par rapport aux premiers). Notons que les écarts observés sont plus grands pour le Si que pour le Mg, ce qui pourrait être lié à la difficulté de mesurer le Si (élément formant des complexes volatiles, par exemple en présence d'acide fluorhydrique).

Malgré toutes les sources d'incertitudes, nous noterons que les résultats de la simulation sont très proches des pH et des concentrations (Mg, Si) mesurés dans les expériences en système fermé (Figure 4.17 et Figure 4.18). Très rapidement, le pH atteint un état stationnaire : ce qui signifie que précipitation et dissolution s'équilibrent.

Vitesses de dissolution et indices de saturation

En système fermé, et avec de telles surfaces spécifiques ($0,52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la dunite), la dissolution minérale est d'ampleur significative dans les premières heures seulement. Dans les simulations que nous avons réalisées, les minéraux (olivine et pyroxènes) ont atteint la saturation en solution en 16 à 20 heures et, ensuite, ne se dissolvent plus. En pratique, il est probable que les vitesses soient légèrement moins rapides, mais les expériences en système semi-ouvert (AC et BC) comme en système fermé (A et B) montrent que le pH et les concentrations en éléments majeurs n'évoluent plus après 24 à 48h.

6 Indices de saturation :

L'indice de saturation (IS) exprime le degré de saturation d'un minéral en solution :

$$IS = \log \left(\frac{Q}{K} \right)$$

avec Q le produit d'activité ionique de l'espèce minérale considérée en solution et $K = f(T)$, la constante de dissolution de cette dernière. Donc lorsque $IS = 0$, la dissolution minérale est à l'équilibre chimique ; si $IS < 1$ (resp. > 1) : la solution est sous-saturée (resp. sur-saturée).

Les indices de saturations calculés pour un certain nombre de minéraux secondaires (argiles, oxydes, hydroxydes, carbonates...) à l'aide de PHREEQC (Tableau 4.10) montrent que la solution théorique obtenue est sursaturée en smectites (notamment saponite) et en oxydes et hydroxydes de fer (hydroxyde ferrique, hématite et magnétite), et en serpentines (notamment antigorite) ; par ailleurs, l'indice de saturation pour l'antigorite est bien supérieur à celui des autres minéraux secondaires dans les solutions calculées.

Tableau 4.10 : Indices de saturations calculés par PHREEQC pour les minéraux secondaires sursaturés.

Ca-Saponite	H-Saponite	Mg-Saponite	Hématite	Antigorite
3,4	2,1	3,6	3,1	89,9

Cela ne signifie pas nécessairement que ces minéraux précipitent effectivement dans notre système, mais qu'ils sont thermodynamiquement favorisés. Ce constat nous permet de considérer comme probable l'apparition de minéraux secondaires (serpentines et/ou smectites et/ou oxydes et hydroxydes de fer) dans notre système. Une telle précipitation modifierait les équilibres en solution et pourrait déplacer le système vers la dissolution des minéraux ferro-magnésiens primaires. Toutefois, les quantités de matière en solution et le temps d'expérience sont trop faibles pour que l'on puisse isoler ces minéraux et les identifier : les phases précipitées ne sont pas identifiables par DRX par exemple, car présentes en trop faible quantité.

Modélisation de la précipitation de minéraux secondaires : une première approche

Une précipitation de phyllosilicates dans le système pourrait expliquer la diminution de concentration en W au cours du temps dans les expériences en système fermé. En effet, les phyllosilicates en général, et les serpentines en particulier, sont des minéraux avec une très grande surface spécifique – à titre d'exemple la serpentine présente une surface spécifique de $8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Maroto-Valer *et al.*, 2003) et une capacité d'échange cationique variable (importante pour les argiles, faible pour la serpentine et le talc). On peut donc envisager que le tungstène s'y adsorbe. Il est assez difficile de modéliser la précipitation de phyllosilicates (ex : Coppin *et al.*, 2002; Tertre *et al.*,

2005) : les lois cinétiques de précipitation de ces minéraux dépendent des phénomènes de nucléation, mais aussi de la surface de phyllosilicates disponible . En effet, la vitesse de précipitation sera augmentée si les précurseurs (complexes activés selon la théorie de l'état de transition, (Laidler et King, 1983)) des phases minérales ont une grande surface sur laquelle réagir.

Dans notre cas, l'absence d'Al en solution permet d'écarter la formation de minéraux argileux.

Dans ce qui suit, nous avons simplifié le problème en faisant un certain nombre d'approximations. Pour commencer, nous avons limité les phases secondaires pouvant précipiter en ne considérant qu'une serpentine (antigorite). En effet, cette phase est très sursaturée dans les solutions expérimentales (cf. calculs des IS, encadré 6).

La loi de vitesse de précipitation utilisée se présente sous une forme similaire à celles utilisées pour la dissolution (Lasaga, 1984) :

$$v_{ppt} = k_s a_{H^+}^n (1 - \Omega)$$

Dans cette loi, v_{ppt} est la vitesse de précipitation [mol.s^{-1}], a_{H^+} est l'activité du proton et n est l'ordre de la réaction par rapport au proton, Ω est le taux de saturation de la phase en solution. k_s est une constante de vitesse [mol.s^{-1}] : un taux de précipitation k [$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$] multiplié par une surface réactive.

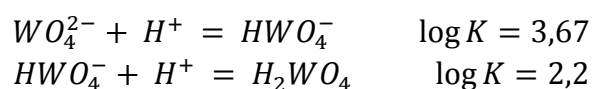
Les constantes de vitesse et ordre de réaction ont été extraits de la littérature. Il n'existe pas de données précises pour l'antigorite, nous avons donc utilisé celles de la dissolution d'une autre serpentine : le chrysotile (Bales et Morgan, 1985), pour un pH de 8 et une température de 26°C. En première approximation, nous considérerons que ces données sont proches de celles caractérisant la précipitation de l'antigorite. Nous avons aussi fixé la surface réactive d'antigorite à 1 m^2 ($10\,000 \text{ cm}^2$), qui correspond à l'ordre de grandeur de la surface réactive de notre échantillon de dunite contenant une quantité significative d'antigorite. En réalité, il aurait fallu que cette surface soit dépendante de la masse de phases secondaires précipitées.

Les constantes de la loi de vitesse de dissolution du chrysotile que nous avons utilisée sont les suivantes (Bales et Morgan, 1985) : taux de dissolution surfacique : $k = 10^{-15,7} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$; ordre de réaction par rapport au proton : $n = 0,24$. L'expression de la variation de la constante d'équilibre de la réaction de dissolution/précipitation de l'antigorite en fonction de la température est extraite de l'étude de Gunnarsson *et al.* (2005) est la suivante:

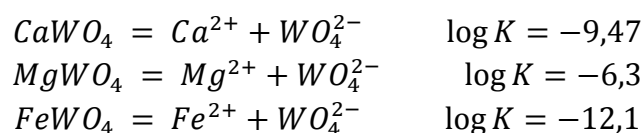
$$\log K = \frac{9303}{T(K)} + 3.28$$

Calculs de la spéciation du W en solution

Le W est présent en solution sous forme d'un diacide H_2WO_4 , partiellement ou complètement dissocié en HWO_4^- et WO_4^{2-} . Les équations d'équilibre et les constantes de réactions associées sont les suivantes (Naumov *et al.*, 1974):



Ce script utilise aussi les équilibres de dissolution-précipitation de tungstates de Ca, Fe ou Mg (respectivement Scheelite, Ferberite, Huanzalaite ; les deux derniers étant des pôles purs de la Wolframite). Les équations d'équilibre et les constantes de réactions associées sont les suivantes (Naumov *et al.*, 1974; Polya, 1990) :



Toutefois, comme les concentrations du W en solution sont très faibles (quelques ppt à quelques dizaines de ppt), aucune précipitation de tungstates de Ca, Fe ou Mg n'est observé ni calculé.

Nous avons ajouté ces équations dans un script PHREEQC (l'Annexe 3 présente le script pour la spéciation du W dans A10) pour étudier la spéciation du W dans nos expériences analogiques. Les résultats obtenus à 110°C sont identiques à ceux prédits par le diagramme de Pourbaix (Figure 4.1) : a des pH entre 8 et 9 et pour des

concentrations en solution de quelques dizaines de ppt, la totalité du W est sous la forme WO_4^{2-} (la concentration en HWO_4^- est 4 ordres de grandeur plus faible).

Comportement du W vis-à-vis des phases secondaires

De façon à estimer la quantité de W réellement mise en solution lors de la dissolution des olivines et pyroxènes, nous avons estimé les concentrations en W dans ces deux phases $[\text{W}]_{\text{ol}}$ et $[\text{W}]_{\text{px}}$. Pour cela, nous avons utilisé un coefficient de partage entre olivines et pyroxènes dans un système magmatique : $D_{\text{ol-px}} \approx 0,5$ (Shearer et Righter, 2003) et les quantités (*Ab*) d'olivine et de pyroxène dans la roche.

Nous obtenons donc un système d'équation :

$$\begin{cases} D_{\text{ol-px}} = \frac{[\text{W}]_{\text{ol}}}{[\text{W}]_{\text{px}}} \\ [\text{W}]_{\text{dunite}} = Ab_{\text{ol}}[\text{W}]_{\text{ol}} + Ab_{\text{px}}[\text{W}]_{\text{px}} \end{cases}$$

Pour résoudre ce système, nous utiliserons donc les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} [\text{W}]_{\text{dunite}} &= 73 \text{ ppb} \\ Ab_{\text{ol}} &= 90\% \\ Ab_{\text{px}} &= 10\% \end{aligned}$$

Une bonne estimation des concentrations en W dans les olivines et les pyroxènes est donc :

$$\begin{aligned} [\text{W}]_{\text{ol}} &= 66 \text{ ppb} \\ [\text{W}]_{\text{px}} &= 133 \text{ ppb} \end{aligned}$$

Grace au modèle PHREEQC qui nous a permis d'estimer la masse (PHREEQC calcule une quantité de matière, en moles) d'olivine et de pyroxène dissout, nous avons pu calculer la quantité de W (W_{th}) passé en solution lors de la dissolution dans chaque cas :

$$W_{th}(pg) = [\text{W}]_{\text{ol}} m_{\text{diss}}^{\text{ol}} + [\text{W}]_{\text{px}} m_{\text{diss}}^{\text{px}}$$

Comme le coefficient de partage utilisée $D_{\text{ol-px}}$ au départ est une approximation, nous avons ensuite ajusté W_{th} de façon à ce que celui-ci corresponde à la concentration

maximale mesurée en solution à j_{\max} (le jour pour lequel la concentration en W est maximale, au début de l'expérience, en faisant l'hypothèse qu'aucune coprécipitation ou adsorption n'a encore eu lieu à ce stade) : $[W]_{th}(j_{\max}) = [W]_{mes}(j_{\max})$.

En effectuant ce calcul de la quantité de W totale passée en solution, nous avons donc pu estimer la quantité de W (W_{ads}) adsorbé sur et/ou coprécipité avec les phases secondaires.

Pour cela, nous soustrayons la quantité de W mesurée (W_{mes}) de la quantité de W théorique (W_{th}), c'est-à-dire celle qui aurait dû être mesurée si aucune adsorption ou coprécipitation (donc aucun puits de W) n'avait d'influence sur les concentrations en W en solution :

$$W_{ads} = W_{th} - W_{mes}$$

Nous avons reporté cette fraction adsorbée/coprécipitée en fonction de la quantité de minéraux secondaires précipités (Figure 4.19). La figure montre que l'antigorite commence à précipiter avant que la diminution de la concentration du W en solution puisse être observée. Après quelques jours, entre les jours 2 et 5 en fonction du pH, la quantité de W qui sort du système 'phase liquide' tend à varier de façon proportionnelle avec la quantité d'antigorite précipitée. En conséquence, nous proposons que le mécanisme qui contrôle la quantité de W en solution soit un mécanisme d'adsorption plutôt que de coprécipitation. Dans le cas d'une coprécipitation, nous nous attendons à ce que la quantité de W coprécipité soit une fonction linéaire, d'ordonnée à l'origine nulle.

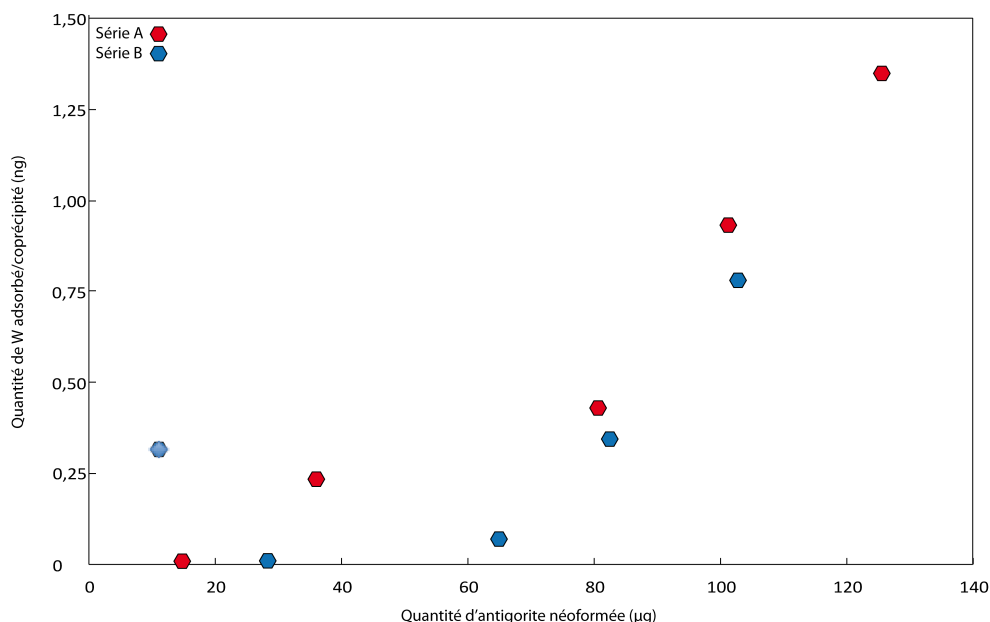


Figure 4.19 : Quantité de W adsorbé/coprécipité en fonction de la quantité d'antigorite précipitée dans le système.

4.5. Bilan des modélisations

Dans ce chapitre, nous avons vu que l'altération d'une roche riche en minéraux ferro-magnésiens peut avoir lieu, de façon très similaire, à pH acide ou basique, et que la cinétique de l'altération est contrôlée par la saturation du fluide en éléments chimiques. Nous avons aussi noté que le W est bien plus stable en solution que l'Hf, même s'il semble s'adsorber sur les minéraux secondaires qui précipitent lorsque l'altération a lieu en système fermé. Nous avons bien observé les figures de dissolution sur les minéraux primaires, et nous avons précipité des minéraux secondaires à partir de la saumure issue de la lixiviation. Ces minéraux secondaires sont proches de ceux observés dans certains groupes de météorites (Brearley, 2006; Zolensky *et al.*, 1993). En outre, les calculs géochimiques réalisés à l'aide du logiciel PHREEQC ont permis de valider les résultats expérimentaux et de prédire la précipitation de minéraux secondaires (ici l'antigorite). Celle-ci n'a pas pu être mise en évidence dans nos expériences à cause de la présence initiale d'antigorite : il est difficile de faire la distinction entre l'antigorite présente dans la poudre au début de l'expérience et celle précipitée pendant l'expérience.

Nous concluons donc avec les 6 points majeurs soulevés dans ce chapitre :

- (1) Le tungstène (W) est plus mobile que l'Hf vis-à-vis des processus d'altération ;

- (2) C'est la dissolution des silicates qui permet la libération du W en solution ; le pH initial des solutions n'a que peu d'importance puisque le système est rapidement tamponné à un pH proche de 8, conséquence de la dissolution des silicates ;
- (3) Les quantités de W en solution par la dissolution des silicates sont très faibles, d'autant plus que les silicates utilisés étaient eux-mêmes pauvres en W ;
- (4) Les phases secondaires observées correspondent à celles décrites dans la littérature traitant de l'altération des météorites : phyllosilicates obtenus par précipitation directe et évaporites obtenues par évaporation du fluide d'altération ;
- (5) En système fermé, une fraction du W peut s'adsorber sur les phases secondaires néoformées ;
- (6) Si nous n'avons pas de données concernant le fractionnement isotopique induit par l'altération, les conclusions du point (2) et (5) permettent de proposer que la composition isotopique du W en solution soit directement liée à celle des minéraux préférentiellement dissouts et qu'elle puisse être modifiée par l'adsorption préférentielle des isotopes légers (ou lourds) sur les surfaces minérales.

La plus grande mobilité relative du W par rapport à l'Hf en solution est d'une importance capitale pour l'utilisation du chronomètre Hf-W. Je présente dans ce qui suit une synthèse sur l'effet de l'altération sur le radiochronomètre ^{182}Hf - ^{182}W .

4.6. L'altération peut-elle perturber le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W ?

Un épisode de métamorphisme thermique peut réinitialiser l'horloge qu'est le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W (Kleine *et al.*, 2008) en atteignant des températures suffisantes (750-1000°C) pour que la diffusion du W dans les matrices cristallines soit efficace. Ces épisodes de métamorphisme modifient donc en conséquence l'âge apparent indiqué par le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W . Selon le degré de métamorphisme, le chronomètre est remis à zéro et l'âge apparent est l'âge du métamorphisme, ou au

contraire, l'âge apparent mesuré n'a pas de sens physique. Nous pouvons traduire cela par un critère d'efficacité du processus : pour que le chronomètre soit remis à zéro, il faut que :

$$v_{diff} \times t_{métam} \gg D_{cristal}$$

avec v_{diff} la vitesse de diffusion du W dans la matrice à la température du métamorphisme, $t_{métam}$ l'intervalle de temps pendant lequel a lieu le métamorphisme et $D_{cristal}$ la taille moyenne d'un cristal dans l'échantillon.

Dans le cas de l'altération aqueuse, les températures s'échelonnent entre 0 et 150°C (Brearley, 2006), pour la plupart des chondrites, ce qui est bien en-deçà des conditions du métamorphisme présentées ci-dessus. Il n'est donc pas question d'invoquer la diffusion du W dans les mailles cristallines pour expliquer la perturbation du chronomètre.

Nous avons vu au cours de ce chapitre que l'altération a pour conséquence la dissolution préférentielle de certains minéraux, et la précipitation de minéraux secondaires. Nous avons modélisé numériquement l'effet de la plus grande mobilité de l'Hf par rapport au W (simples bilans de matière) en simulant l'altération partielle d'une chondrite. Dans ce qui suit, nous considérerons les effets de la dissolution d'une fraction des olivines, pyroxènes et métal d'une chondrite : l'Hf est directement ré-adsorbé sur les surfaces minérales (mobilité nulle en première approximation) et le W en solution sera extrait du système (en système ouvert) ou non (système fermé). En système fermé, le W de la fraction métallique dissoute est ré-adsorbé sur les minéraux secondaires (essentiellement phyllosilicates) néoformés et modifie en conséquence la signature isotopique de la fraction silicatée.

Les résultats de la modélisation en système fermé sont représentés dans la Figure 4.20 sous la forme d'un diagramme isochrone (voir chapitre 1). Dans cette figure et celle qui suit, aucune valeur ne sera reportée sur les axes car l'intensité des effets décrits varie en fonction de nombreux paramètres comme les concentrations en W dans les différents minéraux, le degré d'altération, ou encore les signatures isotopiques des minéraux de départ.

En **système fermé**, la phase métallique (ordres de grandeur : $[W] = 0,3$ à 5 ppm ; $Hf/W = 0$) altérée (oxydée) libère du W dans le lixiviat. La phase silicatée (o.g. : $[W] = 5$ à 50 ppb ; $Hf/W = 10$ à 50) libère elle-aussi du W. Cela a pour conséquence la formation d'un lixiviat très enrichi en W avec une signature isotopique intermédiaire entre le métal et les silicates. Le W ne pouvant pas sortir du système, il est intégré dans les minéraux secondaires et l'évolution se fait donc le long de la droite de mélange métal-silicate, dont la pente reste celle de l'isochrone de départ dans ce cas particulier.

En formalisant cette description qualitative, l'altération en système fermée peut être décrite quantitativement par l'évolution des rapports Hf/W et des $\epsilon^{182}W$ en fonction de l'intensité de l'altération. Nous considérerons un système de départ à deux phases : Phase I = « métal » (minéraux fortement magnétiques) ; Phase II = « silicates » (olivines, pyroxènes et autres minéraux peu ou pas magnétiques) :

$$\begin{array}{l}
 \text{Système initial} \\
 \left| \begin{array}{l}
 \text{métal} \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{mét}}^i \\ [Hf]_{\text{mét}}^i = 0 \\ [W]_{\text{mét}}^i \\ \epsilon^{182}W_{\text{mét}}^i \end{array} \right. \\
 \text{silicates} \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{sil}}^i \\ [Hf]_{\text{sil}}^i \\ [W]_{\text{sil}}^i \\ \epsilon^{182}W_{\text{sil}}^i \end{array} \right.
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Système initial} \\
 \left| \begin{array}{l}
 \text{métal} \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{Hf}{W}\right)_{\text{mét}}^i = 0 \\ \epsilon^{182}W_{\text{mét}}^i \end{array} \right. \\
 \text{silicates} \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{Hf}{W}\right)_{\text{sil}}^i \\ \epsilon^{182}W_{\text{sil}}^i \end{array} \right.
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Dans ce système, les masses sont exprimés en g, les quantités de matière sont en ng. Pour faciliter l'étude, nous travaillerons avec une masse totale $m_{\text{métal}} + m_{\text{silicates}} = 1g$. Cela nous permettra de jongler facilement entre masses (g) et abondances des phases minérales, et entre concentrations (ng) et quantités de matière ($ng.g^{-1}$) de Hf et W.

De façon à simplifier le problème, l'intensité de l'altération I sera ici décrite comme la proportion de phases primaires dissoutes au cours de l'altération. Nous distinguerons donc $I_{\text{métal}}$ et $I_{\text{silicates}}$.

Le système évolue donc comme suit :

- le métal altéré se transforme en minéraux secondaires non-magnétiques (oxydes, hydroxydes...) qui seront analysés avec les silicates ; l'altération entraîne donc une augmentation de la masse de silicate et une diminution de la masse de métal. De même, la masse de silicate dissous est re-précipitée sous forme de phase secondaires (minéraux non-magnétiques = « silicates ») ;
- le métal altéré libère tout son W qui contribue à augmenter la concentration de W dans les silicates (au sens large) ;
- le métal non-altéré ne contient toujours pas d'Hf, et sa concentration en W reste inchangée, ainsi que sa signature isotopique en W ;
- la quantité de Hf dans les silicates ne change pas, mais la masse de silicates augmente de $I_{\text{métal}} m_{\text{métal}}^i$, ce qui se traduit par :

$$Hf_{\text{sil}} = Hf_{\text{sil}}^i$$

soit :

$$[Hf]_{\text{sil}} = \frac{m_{\text{sil}}^i [Hf]_{\text{sil}}^i}{m_{\text{sil}}^i + I_{\text{mét}} m_{\text{mét}}^i}$$

- le W initialement contenu dans le métal altéré est maintenant dans la phase silicatée :

$$W_{\text{sil}} = m_{\text{sil}}^i [W]_{\text{sil}}^i + I_{\text{mét}} m_{\text{mét}}^i [W]_{\text{mét}}^i$$

soit :

$$[W]_{sil} = \frac{m_{sil}^i [W]_{sil}^i + I_{mét} m_{mét}^i [W]_{mét}^i}{m_{sil}^i + I_{mét} m_{mét}^i}$$

- La signature isotopique $\epsilon^{182}W_{sil}$ des silicates après altération est donc un mélange entre la signature initiale du métal et celle des silicates.

Le système d'équation est donc modifié comme suit :

$$\begin{array}{l} \text{Système final} \end{array} \left| \begin{array}{l} \text{métal} \left\{ \begin{array}{l} m_{mét} = (1 - I_{mét}) \times m_{mét}^i \\ [Hf]_{mét} = 0 \\ [W]_{mét} = [W]_{mét}^i \\ \epsilon^{182}W_{mét} = \epsilon^{182}W_{mét}^i \end{array} \right. \\ \\ \text{silicates} \left\{ \begin{array}{l} m_{sil} = m_{sil}^i + I_{mét} \times m_{mét}^i \\ [Hf]_{sil} = \frac{m_{sil}^i [Hf]_{sil}^i}{m_{sil}^i + I_{mét} m_{mét}^i} \\ [W]_{sil} = \frac{m_{sil}^i [W]_{sil}^i + I_{mét} m_{mét}^i [W]_{mét}^i}{m_{sil}^i + I_{mét} m_{mét}^i} \\ \epsilon^{182}W_{sil} = \frac{m_{sil}^i \epsilon^{182}W_{sil}^i + I_{mét} m_{mét}^i \epsilon^{182}W_{mét}^i}{m_{sil}^i + I_{mét} m_{mét}^i} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{Système final} \end{array} \left| \begin{array}{l} \text{métal} \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{Hf}{W} \right)_{mét} = \left(\frac{Hf}{W} \right)_{mét}^i = 0 \\ \epsilon^{182}W_{mét} = \epsilon^{182}W_{mét}^i \end{array} \right. \\ \\ \text{silicates} \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{Hf}{W} \right)_{sil} = \frac{m_{sil}^i [Hf]_{sil}^i}{m_{sil}^i [W]_{sil}^i + I_{mét} m_{mét}^i [W]_{mét}^i} \\ \epsilon^{182}W_{sil} = \frac{m_{sil}^i [W]_{sil}^i \epsilon^{182}W_{sil}^i + I_{mét} m_{mét}^i [W]_{mét}^i \epsilon^{182}W_{mét}^i}{m_{sil}^i [W]_{sil}^i + I_{mét} m_{mét}^i [W]_{mét}^i} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Les systèmes initiaux et finaux définissent chacun une droite d'équation :

$$\epsilon^{182}W_{sil} = a \times \left(\frac{Hf}{W} \right)_{sil} + b$$

D'après les deux systèmes initiaux et finaux, l'ordonnée à l'origine est toujours la même :

$$b = \epsilon^{182} W_{m\acute{e}t}^i$$

Et la pente ne change pas. En effet, dans le système initial, celle-ci vaut :

$$a = \frac{\epsilon^{182} W_{sil}^i - \epsilon^{182} W_{m\acute{e}t}^i}{\left(\frac{Hf}{W} \right)_{sil}^i}$$

Et dans le système final, elle vaut :

$$a = \frac{\frac{m_{sil}^i [W]_{sil}^i \epsilon^{182} W_{sil}^i + I_{m\acute{e}t} m_{m\acute{e}t}^i [W]_{m\acute{e}t}^i \epsilon^{182} W_{m\acute{e}t}^i}{m_{sil}^i [W]_{sil}^i + I_{m\acute{e}t} m_{m\acute{e}t}^i [W]_{m\acute{e}t}^i} - \epsilon^{182} W_{m\acute{e}t}^i}{\frac{m_{sil}^i [Hf]_{sil}^i}{m_{sil}^i [W]_{sil}^i + I_{m\acute{e}t} m_{m\acute{e}t}^i [W]_{m\acute{e}t}^i}}$$

qui se simplifie en :

$$a = \frac{m_{sil}^i [W]_{sil}^i \epsilon^{182} W_{sil}^i - m_{sil}^i [W]_{sil}^i \epsilon^{182} W_{m\acute{e}t}^i}{m_{sil}^i [Hf]_{sil}^i}$$

ce qui donne :

$$a = \frac{[W]_{sil}^i}{[Hf]_{sil}^i} (\epsilon^{182} W_{sil}^i - \epsilon^{182} W_{m\acute{e}t}^i)$$

soit :

$$a = \frac{\epsilon^{182} W_{sil}^i - \epsilon^{182} W_{m\acute{e}t}^i}{\left(\frac{Hf}{W} \right)_{sil}^i}$$

L'altération en système fermé n'a donc pas d'effet sur l'âge apparent calculé par méthode isochrone puisque celle-ci garde la même pente et la même ordonnée à l'origine.

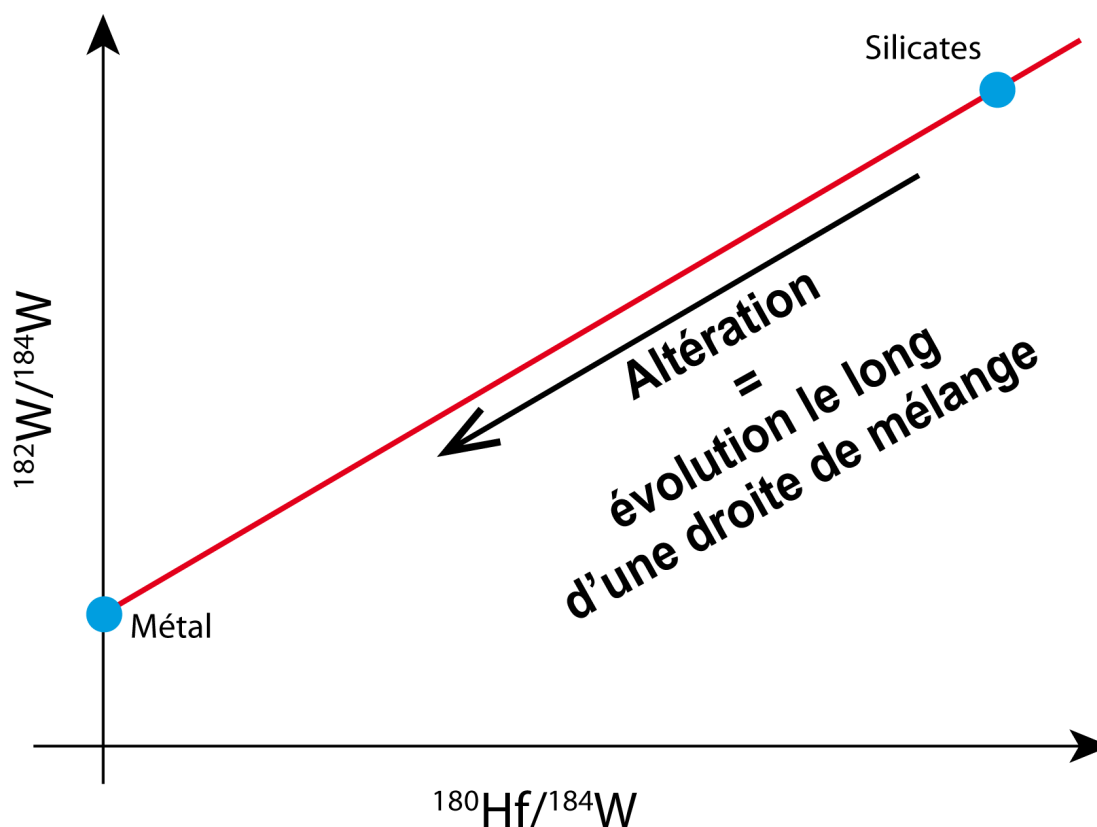


Figure 4.20 : Effet de l'altération en système fermé sur l'isochrone ^{182}Hf - ^{182}W .

Ce modèle en système fermé permet d'expliquer les signatures stable et radiogénique observées pour les CI, qui sont considérées comme ayant subi une altération isochimique (Bland *et al.*, 2009). En effet, ces échantillons très altérés présentent toujours, en considérant la roche totale, un rapport Hf/W, un $\epsilon^{182}\text{W}$ et une signature en W stable similaires à ceux des chondrites non altérées (voir chapitre 3).

Au contraire, en **système ouvert**, il est possible de transporter du W depuis son lieu de libération vers l'extérieur du système. Nous avons modélisé cet effet en nous plaçant dans deux cas distincts (Figure 4.21). Dans le premier cas, nous avons simulé l'altération aqueuse avant l'extinction du chronomètre ; dans le second cas, nous avons considéré l'altération après la fermeture de ce chronomètre. Nous avons considéré dans cette étude que la totalité du W compris dans le matériel dissout était éliminé du système. Lors de l'altération, le W contenu dans les phases qui se dissolvent passe en solution. La composition isotopique du fluide correspond donc à celle d'un mélange de toutes les phases dissoutes. Par contre, l'Hf, peu stable en solution, est directement ré-

adsorbé sur les phases silicatées solides (minéraux non-altérés et minéraux secondaires). En conséquence, la composition isotopique en W des phases minérales non-altérées ne change pas : le métal garde la même composition isotopique qu'avant l'altération, et il en va de même pour les silicates.

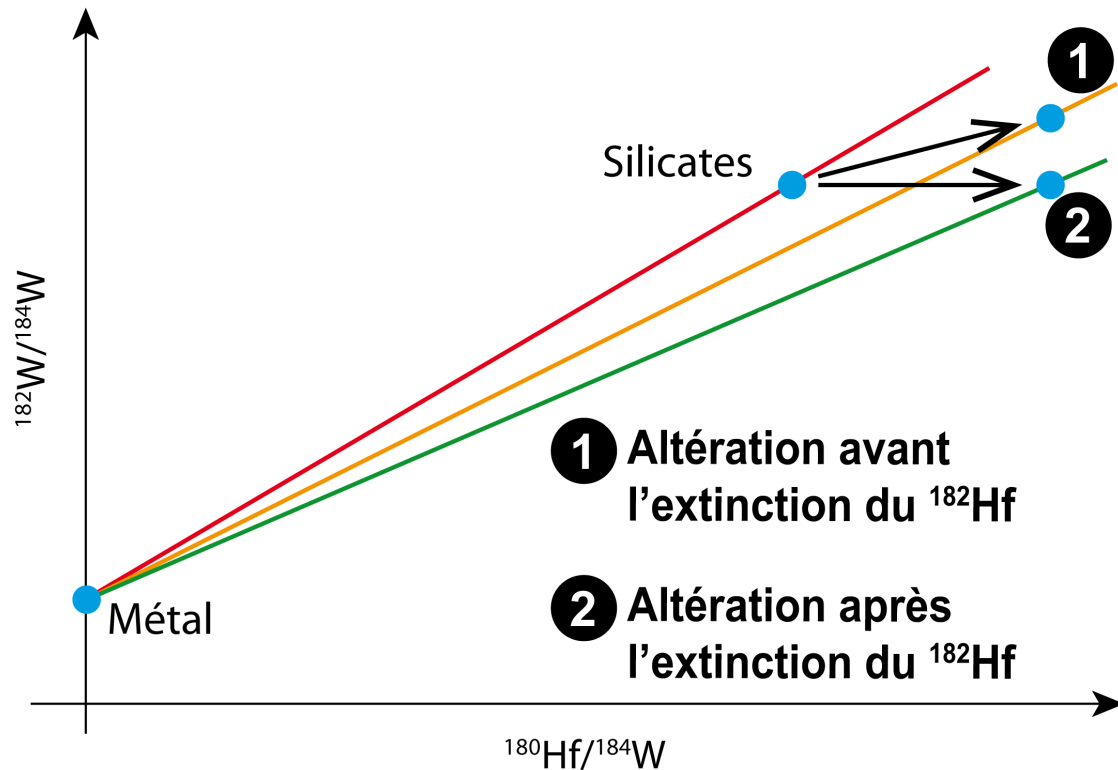


Figure 4.21 : Effet de l'altération en système ouvert sur le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W . La courbe rouge représente l'isochrone ^{182}Hf - ^{182}W à l'instant précédant l'altération.

Lors de la procédure de séparation minérale réalisée pour la détermination d'une isochrone interne, les minéraux silicatés primaires et secondaires sont analysés indifféremment. Cela a pour conséquence la détermination d'une composition chimique enrichie en Hf par rapport à la composition des silicates non-altérés : l'Hf adsorbé sur les minéraux primaires et secondaires est analysé avec l'Hf des minéraux non-altérés. Cela entraîne une augmentation artificielle du rapport Hf/W (et donc du rapport $^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}$).

En posant cela de façon plus formelle, considérons le système initial suivant :

$$\text{Système initial} \left| \begin{array}{l} \text{métal} \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{mét}}^i \\ [Hf]_{\text{mét}}^i = 0 \\ [W]_{\text{mét}}^i \\ \epsilon^{182}W_{\text{mét}}^i \end{array} \right. \\ \\ \text{silicates} \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{sil}}^i \\ [Hf]_{\text{sil}}^i \\ [^{182}\text{Hf}]_{\text{sil}}^i \\ [W]_{\text{sil}}^i \\ [^{182}\text{W}]_{\text{sil}}^i \\ [^{184}\text{W}]_{\text{sil}}^i \\ \epsilon^{182}W_{\text{sil}}^i \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Dans le diagramme isochrone, ce système initial se traduit par :

$$\text{Système initial} \left| \begin{array}{l} \text{métal} \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{Hf}{W} \right)_{\text{mét}}^i = 0 \\ \epsilon^{182}W_{\text{mét}}^i \end{array} \right. \\ \\ \text{silicates} \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{Hf}{W} \right)_{\text{sil}}^i \\ \epsilon^{182}W_{\text{sil}}^i = \left(\frac{\left(\frac{^{182}W}{^{184}W} \right)_{\text{sil}}^i}{\left(\frac{^{182}W}{^{184}W} \right)_{\text{std}}} - 1 \right) \times 10\,000 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Au cours de l'altération en système ouvert nous considérerons, pour simplifier les équations, le cas où la totalité du matériel très soluble quitte le système. Cela signifie que, dans ce cas, peu de minéraux secondaires apparaissent. Métal et silicates évoluent de la façon suivante :

- le métal altéré est considéré comme dissout ; l'altération entraîne donc une diminution de la masse de métal :

$$m_{\text{mét}} = (1 - I_{\text{mét}}) \times m_{\text{mét}}^i$$

- le métal altéré libère tout son W qui sort du système ;

Etude du comportement du W lors des processus d'altération.

- le métal non-altéré ne contient toujours pas d'Hf, et sa concentration en W reste inchangée, ainsi que sa signature isotopique en W ;

$$\begin{aligned} [Hf]_{mét} &= 0 \\ [W]_{mét} &= [W]_{mét}^i \\ \epsilon^{182}W_{mét} &= \epsilon^{182}W_{mét}^i \end{aligned}$$

- Les silicates altérés sont considérés comme dissouts et sont eux-aussi sortis du système ; l'altération entraîne donc une diminution de la masse de silicates ;

$$m_{sil} = (1 - I_{sil}) \times m_{sil}^i$$

- Le W contenu dans les silicates dissouts sort du système car il est très soluble ;

$$\begin{aligned} W_{sil} &= (1 - I_{sil}) \times W_{sil}^i \\ [W]_{sil} &= [W]_{sil}^i \\ [^{182}W]_{sil} &= [^{182}W]_{sil}^i \\ [^{184}W]_{sil} &= [^{184}W]_{sil}^i \\ \epsilon^{182}W_{sil} &= \epsilon^{182}W_{sil}^i \end{aligned}$$

- Le Hf des silicates, peu soluble, s'adsorbe sur les surfaces minérales et ne sort pas du système.

$$\begin{aligned} Hf_{sil} &= Hf_{sil}^i \\ [Hf]_{sil} &= \frac{1}{(1 - I_{sil})} [Hf]_{sil}^i \\ [^{182}Hf]_{sil} &= \frac{1}{(1 - I_{sil})} [^{182}Hf]_{sil}^i \end{aligned}$$

Le système final est donc le suivant :

$$\begin{array}{c} \text{Système après altération} \end{array} \left| \begin{array}{l} \text{métal} \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{mét}} = (1 - I_{\text{mét}}) \times m_{\text{mét}}^i \\ [Hf]_{\text{mét}} = 0 \\ [W]_{\text{mét}} = [W]_{\text{mét}}^i \\ \epsilon^{182}W_{\text{mét}} = \epsilon^{182}W_{\text{mét}}^i \end{array} \right. \\ \\ \text{silicates} \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{sil}} = (1 - I_{\text{sil}}) \times m_{\text{sil}}^i \\ [Hf]_{\text{sil}} = \frac{1}{(1 - I_{\text{sil}})} [Hf]_{\text{sil}}^i \\ [^{182}\text{Hf}]_{\text{sil}} = \frac{1}{(1 - I_{\text{sil}})} [^{182}\text{Hf}]_{\text{sil}}^i \\ [W]_{\text{sil}} = [W]_{\text{sil}}^i \\ [^{182}\text{W}]_{\text{sil}} = [^{182}\text{W}]_{\text{sil}}^i \\ [^{184}\text{W}]_{\text{sil}} = [^{184}\text{W}]_{\text{sil}}^i \\ \epsilon^{182}W_{\text{sil}} = \epsilon^{182}W_{\text{sil}}^i \end{array} \right. \end{array} \right.$$

A ce stade, il convient de considérer deux hypothèses : (1) le système est suffisamment vieux (typiquement plus de 50 Ma) et le système ne contient plus de ^{182}Hf , ou (2) l'altération a lieu très précocement dans l'histoire du système solaire et le système contient encore du ^{182}Hf .

Cas 1 – Le système ne contient plus de ^{182}Hf :

Dans ce cas, le système final est le suivant :

$$\begin{array}{c} \text{Système final} \end{array} \left| \begin{array}{l} \text{métal} \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{Hf}{W} \right)_{\text{mét}} = \left(\frac{Hf}{W} \right)_{\text{mét}}^i = 0 \\ \epsilon^{182}W_{\text{mét}} = \epsilon^{182}W_{\text{mét}}^i \end{array} \right. \\ \\ \text{silicates} \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{Hf}{W} \right)_{\text{sil}} = \frac{1}{(1 - I_{\text{sil}})} \left(\frac{Hf}{W} \right)_{\text{sil}}^i \\ \epsilon^{182}W_{\text{sil}} = \epsilon^{182}W_{\text{sil}}^i \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Il s'agit d'une augmentation de concentration relative entre Hf et W : le point des silicates est artificiellement décalé par l'altération vers les $\frac{Hf}{W}$ plus élevés.

Cas 2 – Le système contient encore du ^{182}Hf :

Dans ce cas, la quantité de ^{182}W dans les silicates évolue :

$$^{182}W_{\text{sil}}^f = ^{182}W_{\text{sil}} + ^{182}\text{Hf}_{\text{sil}}$$

Dans notre système, cela se traduit par :

$$[^{182}\text{W}]_{sil}^f = [^{182}\text{W}]_{sil}^i + \frac{1}{(1 - I_{sil})} [^{182}\text{Hf}]_{sil}^i$$

Comme dans le cas 1, l'altération augmente la valeur du rapport $\left(\frac{\text{Hf}}{\text{W}}\right)_{sil}$:

$$\left(\frac{\text{Hf}}{\text{W}}\right)_{sil} = \frac{1}{(1 - I_{sil})} \left(\frac{\text{Hf}}{\text{W}}\right)_{sil}^i$$

La quantité de ^{182}Hf étant faibles au regard de la quantité total de W, nous ferons l'approximation que la désintégration de ^{182}Hf en ^{182}W ne modifie pas la quantité totale de W dans la phase silicatée. En effet, dans les CAI, la quantité de ^{182}Hf vaut au maximum 0,34 ‰ de la quantité totale de Hf (Burkhardt *et al.*, 2008), et cet isotope est beaucoup moins abondant dans les systèmes que nous considérons ici, plus tardifs.

La valeur de $\epsilon^{182}\text{W}_{sil}$ après la désintégration totale du ^{182}Hf (donc celle mesurée) est :

$$\epsilon^{182}\text{W}_{sil} = \left(\frac{\frac{[^{182}\text{W}]_{sil}^i + \frac{1}{(1 - I_{sil})} [^{182}\text{Hf}]_{sil}^i}{[^{184}\text{W}]^i}}{\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}_{std}} - 1 \right) \times 10\,000$$

qui se simplifie en :

$$\epsilon^{182}\text{W}_{sil} = \epsilon^{182}\text{W}_{sil}^i + \left(\frac{\frac{1}{(1 - I_{sil})} \frac{[^{182}\text{Hf}]_{sil}^i}{[^{184}\text{W}]^i}}{\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}_{std}} - 1 \right) \times 10\,000$$

Dans ce cas, le point représentant les silicates dans le diagramme isochrone est donc translaté vers un rapport $\left(\frac{\text{Hf}}{\text{W}}\right)_{sil}$ plus élevé et un $\epsilon^{182}\text{W}_{sil}$ plus élevé aussi.

Le système final peut donc être décrit de la façon suivante :

$$\text{Système final} \left\{ \begin{array}{l} \text{métal} \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{Hf}{W} \right)_{\text{mét}} = \left(\frac{Hf}{W} \right)_{\text{mét}}^i = 0 \\ \epsilon^{182}W_{\text{mét}} = \epsilon^{182}W_{\text{mét}}^i \end{array} \right. \\ \text{silicates} \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{Hf}{W} \right)_{\text{sil}} = \frac{1}{(1 - I_{\text{sil}})} \left(\frac{Hf}{W} \right)_{\text{sil}}^i \\ \epsilon^{182}W_{\text{sil}} = \epsilon^{182}W_{\text{sil}}^i + \left(\frac{\frac{1}{(1 - I_{\text{sil}})} \left[\frac{^{182}Hf \right]_{\text{sil}}^i}{\left[^{184}W \right]^i} - 1}{\frac{^{182}W}{^{184}W}} \right)_{\text{std}} \times 10\,000 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Dans les deux cas (altération avant et après la désintégration complète du ^{182}Hf), en système ouvert, le chronomètre est affecté par l'altération et l'âge apparent déduit à partir du diagramme isochrone est plus récent que l'âge réel de l'équilibration métal-silicate.

Cette modification de la pente de l'isochrone est engendrée par le fractionnement élémentaire associé aux mobilités relatives de Hf et W lors d'interactions fluides-roches. Le point représentant le métal dans le diagramme isochrone n'est pas affecté car il ne prend en compte que le métal qui n'a pas subi d'oxydation : en effet, lors de la séparation minérale, nous sélectionnons exclusivement les grains les plus magnétiques (métal non-oxydé) pour représenter la fraction métallique. Celui-ci a donc toujours un rapport Hf/W nul et sa signature isotopique reste identique.

Etude du comportement du W lors des processus d'altération.

CHAPITRE V

-

LA METEORITE DE TAFASSASSET ISOTOPES DU W ET HISTOIRE THERMIQUE

“Il est plus facile de désintégrer un atome qu'un préjugé.”

Albert Einstein

5. La météorite de Tafassasset – isotopes du W et histoire thermique

5.1. Introduction

Une bonne compréhension des premières étapes de formation du système solaire, et en particulier des processus de ségrégation métal-silicates, est indispensable pour contraindre l'évolution des embryons planétaires pendant les premiers millions d'années du système solaire. Pour s'intéresser aux premiers stades de différenciation métal-silicates dans le système solaire précoce, les chondrites CR semblent être de bons candidats. En effet, ces échantillons sont considérés comme primitifs (Krot *et al.*, 2002) tout en présentant des indices de différenciation métal-silicates, comme par exemple les armures métalliques autour des chondres. Or, les CR sont toutes plus ou moins altérées, et nous avons vu précédemment que l'altération pouvait modifier le rapport Hf/W dans les météorites. L'échantillon idéal aurait été une CR₃, mais ceux-ci sont rares et les quelques échantillons disponibles dans les muséums sont trop petits et trop précieux pour envisager une analyse destructive.

Dans ce contexte, nous avons choisi de réaliser une étude de la météorite de Tafassasset. En effet, elle est considérée par certains auteurs comme étant une CR anormale (Bourot-Denise *et al.*, 2002; Bunch *et al.*, 2008; Göpel *et al.*, 2009, 2012; Russell *et al.*, 2002), non-altérée mais métamorphisée, et présente à la fois des caractères primitifs (excès en ^{54}Cr , hétérogénéité en ^{18}O), et des indices de début de différenciation (fusion partielle). De plus, les datations qui ont été effectuées sur cette météorite lui associent des âges très anciens, autour de 4 Ma après les CAIs (Göpel *et al.*, 2009, 2012). Le corps parent de cette météorite se serait donc formé très tôt dans l'histoire de notre système solaire. A cause de sa composition minéralogique, d'autres auteurs associent cette météorite au groupe des brachinites (achondrites primitives) (Gardner *et al.*, 2007; Gardner-Vandy *et al.*, 2012; Nehru *et al.*, 2010, 2003; Zipfel *et al.*, 2002), mais celle-ci serait anormale car enrichie en métal et en sulfures. Les deux classifications ne sont pas irréconciliables puisque la classification comme CR anormale est basée sur les compositions isotopiques de cette météorite (indicateurs de réservoirs de matériel dans le système solaire primitif) alors que la classification

comme brachinite anormale est basée sur une composition pétrographique et minéralogique (indiquant des processus – fusion, différenciation, magmatisme).

L'absence d'altération dans la météorite de Tafassasset (Bourot-Denise *et al.*, 2002; Breton *et al.*, 2012; Russell *et al.*, 2002; Zipfel *et al.*, 2002), son lien avec les CR et son équilibration partielle précoce en font un échantillon de choix pour l'étude des événements affectant les premiers planétésimaux. Dans ce qui suit, je présente les résultats d'une étude du système Hf-W couplée à une étude de microtomographie réalisées sur la météorite de Tafassasset. Nous proposons ensuite un modèle d'évolution thermique du corps parent de Tafassasset. Nous discutons aussi de la formation et la percolation de liquides (FeS et silicaté) dans ce corps parent, ainsi que du lien entre Tafassasset, les chondrites CR et les brachinites.

5.2. Description de l'échantillon

La météorite de Tafassasset a été décrite pour la première fois par Bourot-Denise *et al.* (2002), comme étant une CR anormale, et ce parce qu'elle présente plusieurs caractéristiques de ce groupe de chondrites : elle a la même composition isotopique en oxygène, présente une grande quantité de fer sous forme métal (Fe⁰, 8-10%), et présente des structures que ces auteurs ont associées à des reliques de chondres métamorphisés présentant une coquille de métal. La composition isotopique en oxygène de Tafassasset a été mesurée sur plusieurs fragments de la météorite par différentes équipes ; elle est hétérogène mais toujours cohérente avec le champ isotopique des CR (Bourot-Denise *et al.*, 2002; Gardner-Vandy *et al.*, 2012; Russell *et al.*, 2002) (Figure 5.1). A ces arguments s'est ajoutée la composition isotopique en chrome (Cr), dont l'anomalie en ⁵⁴Cr correspond à celles observées pour les CR (Göpel *et al.*, 2009) (Figure 5.2).

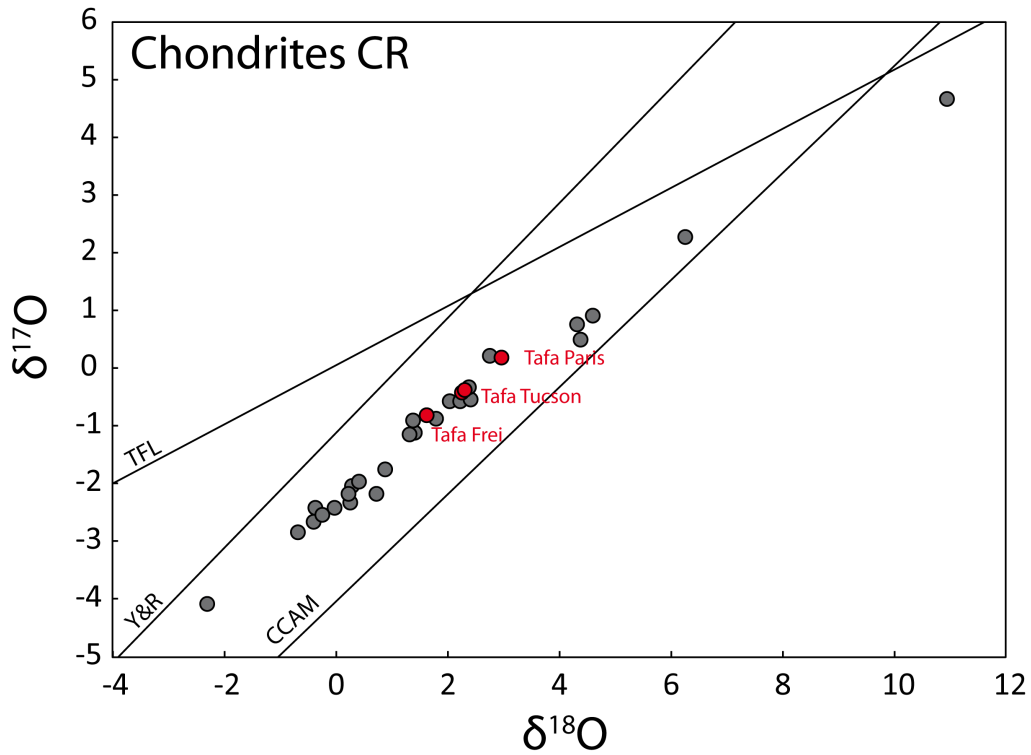


Figure 5.1 : Composition isotopique de l'oxygène dans la météorite de Tafassasset (les données pour Tafassasset (Bourot-Denise *et al.*, 2002; Gardner-Vandy *et al.*, 2012; Russell *et al.*, 2002) et pour les CR (Clayton et Mayeda, 1999; Schrader *et al.*, 2011) sont extraites de la littérature).

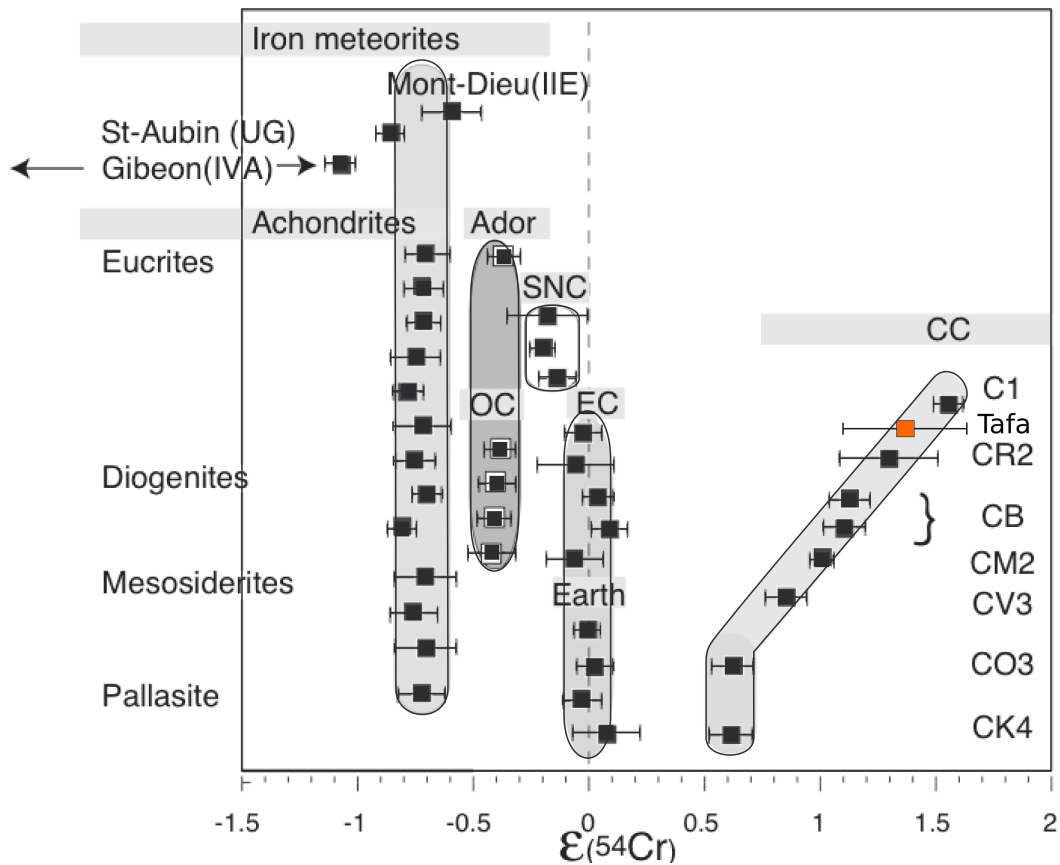


Figure 5.2 : Composition isotopique en ^{54}Cr de Tafassasset comparée aux autres météorites. Modifié d'après Trinquier (2005) et Göpel *et al.* (2009).

Pourtant, contrairement aux CR, Tafassasset présente un degré important de métamorphisme (Bourot-Denise *et al.*, 2002; Gardner-Vandy *et al.*, 2012), voire un certain degré de fusion partielle (Gardner-Vandy *et al.*, 2012; Nehru *et al.*, 2003), c'est pourquoi elle a été classée comme « CR anormale ». A cause de ce caractère et de sa composition pétrologique et minéralogique, d'autres auteurs considèrent cette météorite comme une achondrite primitive, probablement liée au groupe des brachinites (Gardner *et al.*, 2007; Gardner-Vandy *et al.*, 2012; Nehru *et al.*, 2010, 2003; Zipfel *et al.*, 2002). En effet, Tafassasset présente un profil en éléments réfractaires fractionné par rapport aux CR, et une abondance en éléments sidérophiles 1,2 à 2,3 fois supérieure à celle des chondrites, et des concentrations en zinc inférieures à celles des chondrites (Zipfel *et al.*, 2002). De plus, après avoir recalculé la composition modale de Tafassasset en retirant la fraction de métal et de sulfures, Nehru *et al.* (2003) ont montré que l'on obtenait une composition minéralogique très proche de celle de la météorite Brachina.

Le temps d'exposition de Tafassasset aux rayonnements cosmiques galactiques est estimé à 76 Ma (Patzner *et al.*, 2003), calculé à partir de l'abondance de ^{21}Ne . Cet âge est bien supérieur à celui observé pour les CR (6 à 9 Ma, (Bischoff *et al.*, 1993)). La même étude a aussi montré que le rapport $^{36}\text{Ar}/^{132}\text{Xe}$, autour de 30, est très différent de celui observé pour les chondrites CR (autour de 300). Les auteurs indiquent que ce rapport d'abondance autour de 30 se rapproche plutôt de ceux observés pour des achondrites primitives comme les acapulcoites. Toutefois, ils précisent qu'un tel rapport pourrait aussi résulter du métamorphisme thermique intense d'une CR. La concentration en ^{129}Xe , radiogénique, est elle-aussi en accord avec celles observées dans les acapulcoites, mais les auteurs précisent que l'incertitude sur cette mesure est élevée, autour de 20%. A partir des données de gaz rares, la classification de la météorite de Tafassasset reste donc soumise à controverse.

Au-delà des débats sur la classification de la météorite, les auteurs s'accordent pour dire que la météorite est essentiellement constituée d'olivine et de pyroxènes riches en fer, de composition très homogène dans tous les échantillons étudiés. Tafassasset présente aussi des grains et des veines de kamacite et de martensite, ou de taenite avec un cœur de martensite, pour les grains les plus petits (Gardner *et al.*, 2007;

Russell *et al.*, 2002). Les phases accessoires retrouvées dans cette météorite sont : troilite (abondante), chromites, plagioclases et phosphates (Bourot-Denise *et al.*, 2002; Gardner *et al.*, 2007). Le métal est interstitiel (Figure 5.3) et semble avoir cristallisé après les autres phases, à l'exception des pyroxènes dans lesquels il peut être retrouvé en inclusion. En fonction des zones de l'échantillon qui ont été étudiées, deux lithologies sont observées (Bourot-Denise *et al.*, 2002; Nehru *et al.*, 2010). Toutes deux présentent des textures équilibrées avec des jonctions triples à 120° (Nehru *et al.*, 2003). Une des lithologies consiste en de grandes plages de pyroxènes qui ont cristallisé autour d'olivines (texture poecilitique). Ces plages de pyroxènes sont parfois bordées par (ou incluent) des billes de métal. Cette lithologie a été interprétée comme correspondant à des reliques de chondres par Bourot-Denise *et al.* (2002). L'autre lithologie est dominée par des olivines formant une matrice de gros cristaux avec des phases accessoires interstitielles. Elle a été interprétée par Bourot-Denise *et al.* (2002) comme résultant du métamorphisme de la matrice d'une CR. Tafassasset est loin d'être complètement homogénéisée : certains fragments sont appauvris en éléments réfractaires et enrichis en sidérophiles (Nehru *et al.*, 2003), alors que d'autres fragments ont une composition chondritique (Gardner-Vandy *et al.*, 2012).

Le Muséum National d'Histoire Naturelle (MNHN, Paris) nous a fourni deux échantillons de la météorite de Tafassasset pour cette étude. L'un a été consacré à une étude destructive (isotopie du W), et l'autre a permis de conduire des analyses non-invasives complémentaires. Les échantillons (7,5 g et 5 g) sont caractérisés par une grande quantité d'olivines et de pyroxènes (Figure 5.3), ainsi que de rares plagioclases et autres phases accessoires, similaires à celles décrites dans les études précédentes (Bourot-Denise *et al.*, 2002; Gardner *et al.*, 2007; Gardner-Vandy *et al.*, 2012; Russell *et al.*, 2002). Nous avons aussi observé des sulfures (essentiellement troilite) et du métal, interstitiels ou en larges plages sur la lame épaisse réalisée. A partir de cette lame, nous avons estimé que sulfures et métal représentent autour de 10% du volume total de l'échantillon. La texture apparaît équilibrée, avec des jonctions triples à 120° . Nous avons aussi pu observer les textures poecilitiques caractéristiques, avec des olivines aux angles arrondis, prises au piège de grands cristaux de pyroxènes pauvres en Ca. Si nous avons pu identifier ces textures décrites par Bourot-Denise *et al.* (2002), nous n'avons

pas pu identifier avec certitude les reliques de chondres que cette équipe avait observées et décrites.

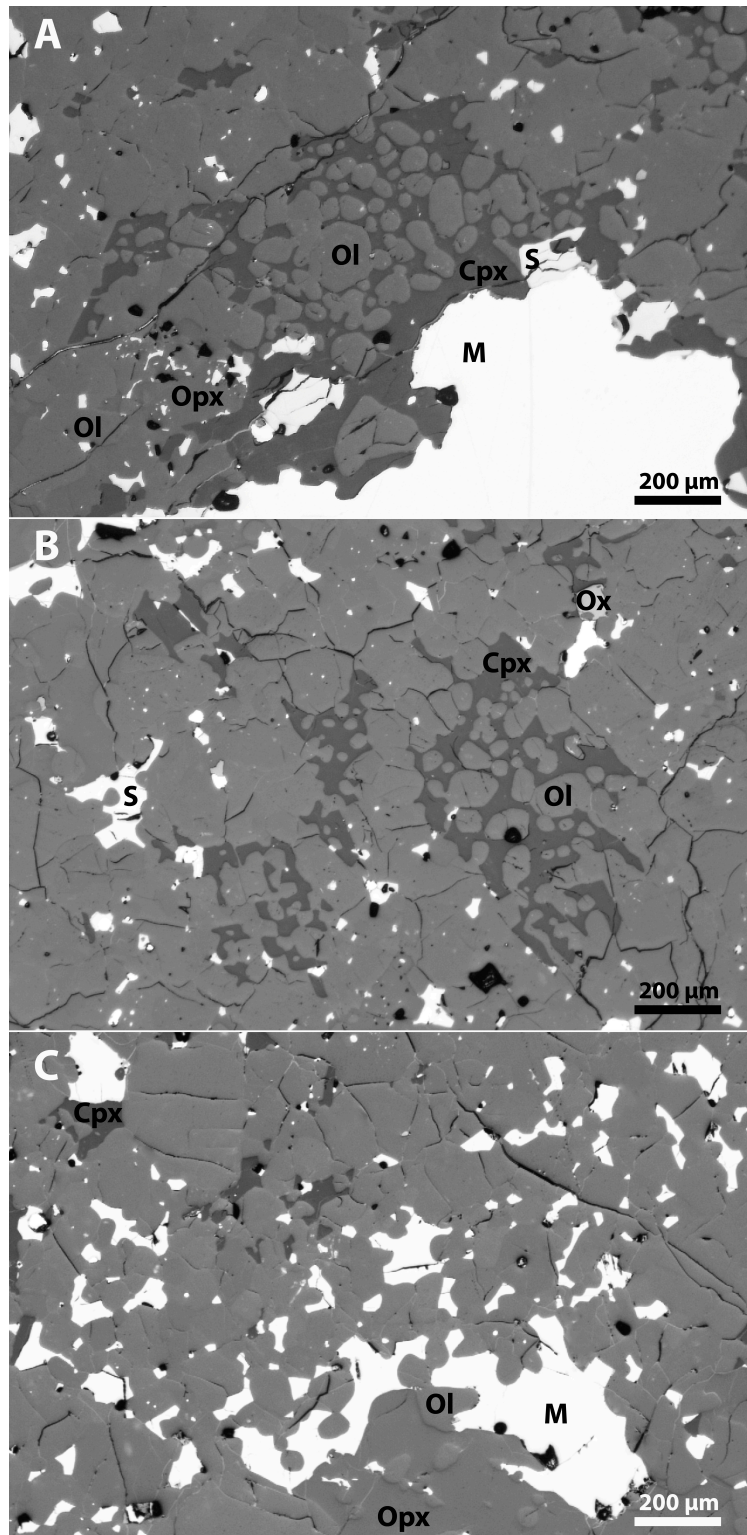


Figure 5.3 : Sections représentatives de la météorite de Tafassasset. A – un gros grain de métal (M) associé à de la troilite (S), texture poecilitique avec deux pyroxènes (Opx et Cpx) renfermant des cristaux d’olivine arrondis (Ol). B – olivine poecilitique (Ol) dans un clinopyroxène (Cpx), oxyde de fer (Ox) et troilite interstitielle (S). C – le métal (M) apparaît souvent interstitiel entre les olivines arrondies (Ol) et présente des interfaces planes et régulières avec les pyroxènes (Opx et Cpx).

Par contre, en broyant l'échantillon avant de procéder à la séparation minérale, nous avons identifié des structures très intéressantes : métal et sulfures ne sont pas seulement interstitiels entre les grains de silicates. Ils semblent former un réseau plus ou moins continu, interconnecté dans les trois dimensions de l'espace. Considérant que la distribution spatiale du métal dans l'échantillon pourrait nous apporter des informations clé concernant l'origine de ces structures, nous avons effectué des analyses non destructives par micro-tomographie X sur le second échantillon de Tafassasset (5g, presque sphérique).

5.3. Méthodes analytiques

5.3.1. Préparation de l'échantillon et attaque acide

Le fragment de 7,5 g a été consacré à l'étude isotopique Hf-W. Pour réaliser cette étude, nous avons dû décontaminer avec soin l'échantillon par abrasion de la surface contaminée. Nous avons décapé la croute de fusion et toute surface potentiellement altérée grâce à une micro-scie à main, en acier inoxydable diamanté (nous nous étions au préalable assuré que cet outil ne contenait pas de tungstène en quantité détectable en sacrifiant un outil identique et en l'analysant par ICP-MS).

L'échantillon a ensuite été broyé grossièrement dans un mortier en corindon. La fraction magnétique a été séparée grâce à un aimant, et la fraction non-magnétique a été tamisée sur des toiles de nylon. Deux fractions non-magnétiques ont été récupérées : $> 150 \mu\text{m}$ et $< 150 \mu\text{m}$. La fraction la plus grossière ($> 150 \mu\text{m}$) a ensuite été séparée en deux sous la loupe binoculaire. Nous avons ainsi réussi à isoler une fraction riche en minéraux opaques non-magnétiques (sulfures, oxydes) et une fraction de silicates purs.

Chaque fraction minérale a ensuite été dissoute (attaque acide) dans un mélange de HF-HCl-HNO₃ concentrés (proportions en volume : 2:0,04:2), dans des bombes d'attaques Savillex[®] en Téflon[®] à 145°C, durant 4 jours, en suivant le protocole décrit par Quitté *et al.* (2002).

Après avoir évaporé l'acide, le résidu sec a été repris dans 2 mL d'HCl 6N, et laissé sur plaque chauffante (120°C) toute la nuit, de façon à dissoudre les fluorures de

calcium et de magnésium (cristaux blancs en bâtonnets ou dépôt gélatineux au fond du récipient) qui se sont formés pendant l'attaque acide. Cette étape a été reproduite une seconde fois (évaporation puis reprise en HCl 6N), de façon à convertir les fluorures restants (voir chapitre 2).

Après avoir complètement dissout les fluorures, nous avons prélevé dans chaque échantillon une aliquote de 10% du volume total (par pesée), pour effectuer les analyses des concentrations des éléments d'intérêt. Nous avons ainsi pu mesurer pour chaque fraction les concentrations en Hf, Ta, W, Re et Os avec l'ICP-MS Agilent 7500CX[®] de l'Ecole normale supérieure (ENS) de Lyon. Pour ce faire, nous avons dilué les aliquotes prélevées de façon à ce que les concentrations en Hf et en W des solutions filles soient dans la gamme 0,01 – 10 ppb. Une solution élémentaire de Rh a été utilisée comme standard interne à une concentration constante de 2 ppb (voir chapitre 2). Il nous est nécessaire d'analyser ces différents éléments car :

- Hf est utilisé pour tracer l'isochrone ^{182}Hf - ^{182}W
- Ta et Re sont impliqués dans les effets cosmogéniques qui doivent être corrigés
- Os est une interférence isobare sur les masses 184 et 186 du W.

5.3.2. Chromatographie sur résine échangeuse d'anions

La fraction principale de chaque échantillon (les 90% restants après la prise d'aliquote) a ensuite été évaporée, puis 2 mL d'HF 1N ont été ajouté au résidu sec, de façon à entraîner la précipitation des fluorures de Ca et de Mg (procédure d'après Quitté *et al.* (2002)). Après quelques heures sur plaque chauffante à 120°C, les cristaux blancs de fluorures se sont reformés. Cette étape est impérative pour supprimer le Ca et le Mg de l'échantillon avant de le charger sur la résine échangeuse d'ions. En effet, le Ca et Mg dissous pourraient précipiter en présence d'HF sur la résine et entraîner un colmatage.

Après centrifugation de la solution contenant les fluorures, le surnageant est transféré dans un récipient Savillex[®] en Teflon[®]. Il contient la matrice dissoute à l'exception du Ca et du Mg. Le tungstène, qui nous intéresse dans le cadre de cette étude, est complexé sous forme de fluorures WF_6 . Ceux-ci sont solubles, mais une

fraction peut être adsorbée sur ou co-précipitée avec les fluorures de Ca et de Mg. De façon à récupérer une partie des fluorures de W qui restent dans le précipité, celui-ci est rincé avec 2 mL de HF 1N, puis 3 mL d'eau milliQ® ; le mélange est centrifugé à chaque étape. Les trois surnageants sont rassemblés en un seul volume, et 0,3 mL de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) à 2% de la solution commerciale sont ajoutés à la solution juste avant de la charger sur la colonne chromatographique. On a ainsi 8,3 mL de HF 0,6N – H₂O₂ 0,36%. La colonne chromatographique contient 1 mL de résine échangeuse d'anions AG1-X8 (200-400 mesh). Elle est conditionnée avec 5 mL de HCl 4N – HF 2N.

Une grande partie des éléments majeurs de la matrice n'est pas retenue sur la résine lors de la charge de l'échantillon, et est directement éliminée. La matrice restante est éliminée en versant sur la résine 10 mL d'un mélange HCl 1N – H₂O₂ 2 %. Finalement, le W est élué grâce à 12 mL d'un mélange de HNO₃ 4N – HF 0,5N. Les fractions contenant moins de 2 ng de W ont été analysées par N-TIMS (Negative Thermo-Ionisation Mass Spectrometry). Pour ces fractions, il était nécessaire d'effectuer une seconde purification de la fraction de W, avec le même protocole mis à l'échelle pour une colonne contenant seulement 0,15 mL de résine. Les blancs associés au protocole d'analyse complet (attaque acide, évaporations, extraction des fluorures, chromatographie(s)) varient de 50 à 90 pg.

5.3.3. Analyses isotopiques

L'excès ou le déficit en ¹⁸²W radiogénique dans les matériaux terrestres et extra-terrestres est communément exprimé sous la forme $\epsilon^{182}\text{W}$, qui représente la variation du rapport ¹⁸²W/¹⁸⁴W par rapport à un standard isotopique. Le standard utilisé est le NIST SRM 3163. $\epsilon^{182}\text{W}$ est calculé de la façon suivante :

$$\epsilon^{182}\text{W} = \left(\frac{\left(\frac{{}^{182}\text{W}}{{}^{184}\text{W}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{{}^{182}\text{W}}{{}^{184}\text{W}} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right) \cdot 10^4$$

De plus, de façon à s'affranchir d'une éventuelle variabilité du biais instrumental, les rapports isotopiques mesurés sont normalisés au rapport ¹⁸⁶W/¹⁸⁴W = 0,927672

(Völkening *et al.*, 1991) selon une loi exponentielle. La normalisation appliquée est la suivante :

$$\left(\frac{{}^{18i}\text{W}}{{}^{18j}\text{W}}\right)_{\text{vrai}} = \left(\frac{{}^{18i}\text{W}}{{}^{18j}\text{W}}\right)_{\text{mesuré}} \times \left(\frac{M_{18i}}{M_{18j}}\right)^{\beta_{64}}$$

Dans cette équation, i et j sont distincts et valent 0, 2, 3, 4 ou 6. M est la masse atomique, et β_{64} se calcule de la façon suivante :

$$\beta_{64} = \frac{\ln \left(\frac{\left(\frac{{}^{186}\text{W}}{{}^{184}\text{W}}\right)_{\text{vrai}}}{\left(\frac{{}^{186}\text{W}}{{}^{184}\text{W}}\right)_{\text{mesuré}}} \right)}{\ln \left(\frac{M_{186}}{M_{184}} \right)}$$

Analyses par MC-ICPMS

Les échantillons de « roche totale », c'est-à-dire deux fragments de Tafassasset qui n'ont pas subi de tri minéral, ainsi que les fractions riches en métal contiennent plus de 50 ng de W ; elles sont donc riches en W. Ces fractions ont été analysées à l'ENS de Lyon en utilisant un spectromètre de masse à plasma induit et multicollecteur (MC-ICPMS) Nu Plasma® Nu500-HR[®]. Celui-ci était équipé d'un système de désolvation DSN-100[®]. Un duplicat complet de la fraction riche en métal (nouvelle attaque acide et purification du W) a aussi été analysé à l'ENS de Lyon grâce à un second instrument : un MC-ICPMS Thermo Scientific® Neptune Plus[®] équipé d'un système de désolvation Cetac® Aridus[®].

L'intensité du faisceau total (Total Ion Beam = somme des mesures pour les isotopes du W) pour une solution standard de W à 50 ppb sur le Nu500-HR[®] se situe autour de 4V. Les analyses effectuées consistaient typiquement en deux blocs de 20 mesures. Dans ces conditions, l'erreur instrumentale (2SD) pour une analyse se situe autour de 0.12 ε pour le rapport ${}^{182}\text{W}/{}^{184}\text{W}$. L'interférence isobare de l'Os sur les masses 184 et 186 est négligeable, avec un rapport Os/W inférieur à 10^{-6} , toutefois, dans un souci de précision, cette interférence a été corrigée en mesurant systématiquement

l'abondance de ^{189}Os . La reproductibilité des standards (50 ppb) sur une session, correspondant à 20-30 mesures, est de l'ordre de 0,3 ϵ pour le rapport $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$.

Le MC-ICPMS Thermo Scientific Neptune Plus possède une sensibilité 7 à 8 fois meilleure que le Nu500-HR : l'intensité du signal total est de 12V pour une solution standard de W à 20 ppb. L'erreur instrumentale (2SD) pour deux blocs de 20 analyses est de l'ordre de 0,10 ϵ . Dans le cas de cet instrument, la reproductibilité des standards sur une session d'analyse est de près de 0,2 ϵ pour le rapport $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$.

Analyses par N-TIMS

Les fractions pauvres en W, contenant typiquement moins de 2 ng, ne pouvaient pas être analysées par MC-ICPMS. Nous avons donc opté pour des analyses par spectrométrie de masse à source solide en thermo-ionisation négative (N-TIMS). Les analyses ont été effectuées à l'Institut de Physique du Globe de Paris sur un Thermo-Finnigan® Triton[®], en suivant la procédure développée par Quitté *et al.* (2002).

Les échantillons ont été déposés sur des filaments en platine préalablement dégazés, et un mélange de H_2SO_4 - MgNO_3 - NaOH a été ajouté comme activateur pour favoriser l'émission des ions WO_3^- . De façon à favoriser la formation de cet oxyde, 5 mbar de dioxygène ont été ajouté dans la source. Nous avons corrigé les interférences liées à la formation d'ions PtO_2^- en mesurant les masses 226, 227 et 228. Comme nous n'avons que peu de W pour chaque échantillon, nous nous trouvons aux limites de détection de l'instrument et cela entraîne inévitablement des incertitudes importantes sur les résultats de l'analyse. Typiquement, 1 ng de W (NIST SRM 3163) mesuré plusieurs fois sur le N-TIMS nous donne une reproductibilité de $\sim 0.7 \epsilon$ pour le rapport $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$. Notons que les données mesurées sur les roches totales en MC-ICPMS et en N-TIMS sont identiques (Figure 5.4).

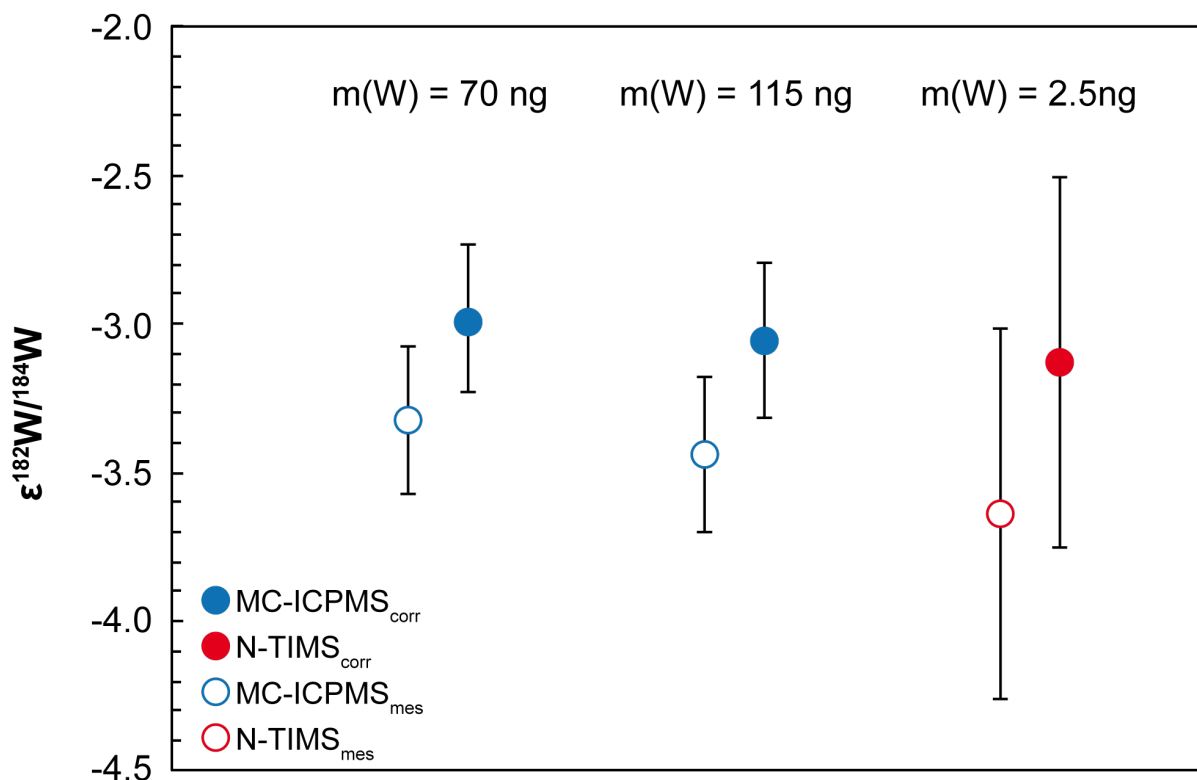


Figure 5.4 : Comparaison des $\epsilon^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ obtenus par MC-ICPMS et par N-TIMS pour trois échantillons différents de « roche totale » de Tafassasset. Les deux instruments donnent des résultats qui sont en accord dans la barre d'erreur. Notez que la sensibilité du TIMS est bien meilleure, ce qui permet de mesurer des quantités de W beaucoup plus faibles ($1 \text{ à } 2 \times 10^{-9} \text{ g}$) ; toutefois, nous sommes ici proches du seuil de détection de l'instrument, d'où l'incertitude importante. Les barres d'erreur sont en 2SD. L'indice 'mes' renvoie aux données mesurées et 'corr' renvoie aux données corrigées des anomalies nucléosynthétiques.

5.3.4. Micro-tomographie X

De façon à caractériser la distribution de la phase métallique dans la météorite de Tafassasset, nous avons analysé un échantillon en micro-tomographie par rayons X. L'instrument utilisé est un Phoenix® Nanotom S[®] de l'UMS 3444 de l'ENS de Lyon. La micro-tomographie X permet d'obtenir des données sur la répartition du métal, sa structure 3D, les angles diédraux avec les minéraux en contact, etc. Ceci nous permet d'accéder à la perméabilité et à la porosité de l'échantillon, et donc de mieux comprendre les processus de percolation du métal dans la matrice de Tafassasset et l'équilibration métal-silicate dans cette météorite.

Nous avons scanné l'échantillon de 5g de Tafassasset (~1 cm de diamètre) en utilisant une source de rayons X à 150 kV. 3600 images ont été obtenues, en faisant pivoter l'échantillon d'un dixième de degré pour chaque nouvelle acquisition. La structure 3D a ensuite été reconstruite à partir des images 2D en utilisant le logiciel Phoenix datos|x 2. Une première acquisition de l'intégralité de l'échantillon a permis

d'obtenir des voxels de 9,6 μm de côté. Nous avons ensuite sélectionné une zone située à la périphérie de l'échantillon, et effectué une seconde acquisition à plus haute résolution (voxels de 3 μm de côté).

Le métal étant beaucoup plus opaque aux rayons X que les silicates et les sulfures (à cause de sa masse molaire moyenne plus élevée), il est facile d'extraire virtuellement la phase métallique de l'échantillon, d'observer sa géométrie et de calculer son volume. Pour faire cela, nous avons utilisé le logiciel VGStudio MAX 2.1©, qui permet de reconstituer un volume, de faire des coupes dans ce volume et d'en extraire des régions d'intérêt.

5.4. Résultats

5.4.1. Microtomographie

Des régions d'intérêt correspondant à des volumes continus de phase métallique ont été virtuellement extraites à l'aide du logiciel VGStudio MAX 2.1©, en se basant sur le niveau de gris associé à chaque voxel. Cela consiste à sélectionner un voxel opaque aux rayons X (associé à du métal) et à tester ses voisins de proche en proche de façon à identifier tous les voxels adjacents correspondant à des zones opaques aux rayons X. Avec cette méthode, nous avons pu sélectionner l'ensemble des voxels correspondant à la phase métallique. Ceux-ci correspondent à 9-10% de la totalité des voxels associés à la météorite. Le volume de métal dans notre échantillon correspond donc à 9-10% du volume total. Cette estimation est en parfait accord avec celle de 8-10% proposée par Bourot-Denise *et al.* (2002) et Nehru *et al.* (2003).

De façon toute aussi intéressante, il est à noter que si les phases métalliques observables sur une section de l'échantillon (que ce soit une section épaisse réalisée en laboratoire ou une section virtuelle obtenue avec VGStudio MAX 2.1©) semblent ne pas avoir de lien les uns avec les autres, ils sont en réalité interconnectés et définissent un réseau complexe en 3D (Figure 5.5) plutôt que des gouttes isolées et indépendantes (comme par exemple dans les chondrites CB) ou des bordures de chondres bien définies (comme pour les chondrites CR). De façon générale, dans l'échantillon de Tafassasset, le métal se présente souvent comme de larges masses (jusqu'à 1mm de côté) de forme indéfinie reliées par des filaments métalliques plus ou moins épais, de

10 à 500 microns d'épaisseur (Figure 5.5B-D). Parfois, des gouttes isolées ont été observées, déconnectées de tout réseau métallique, mais celles-ci sont rares.

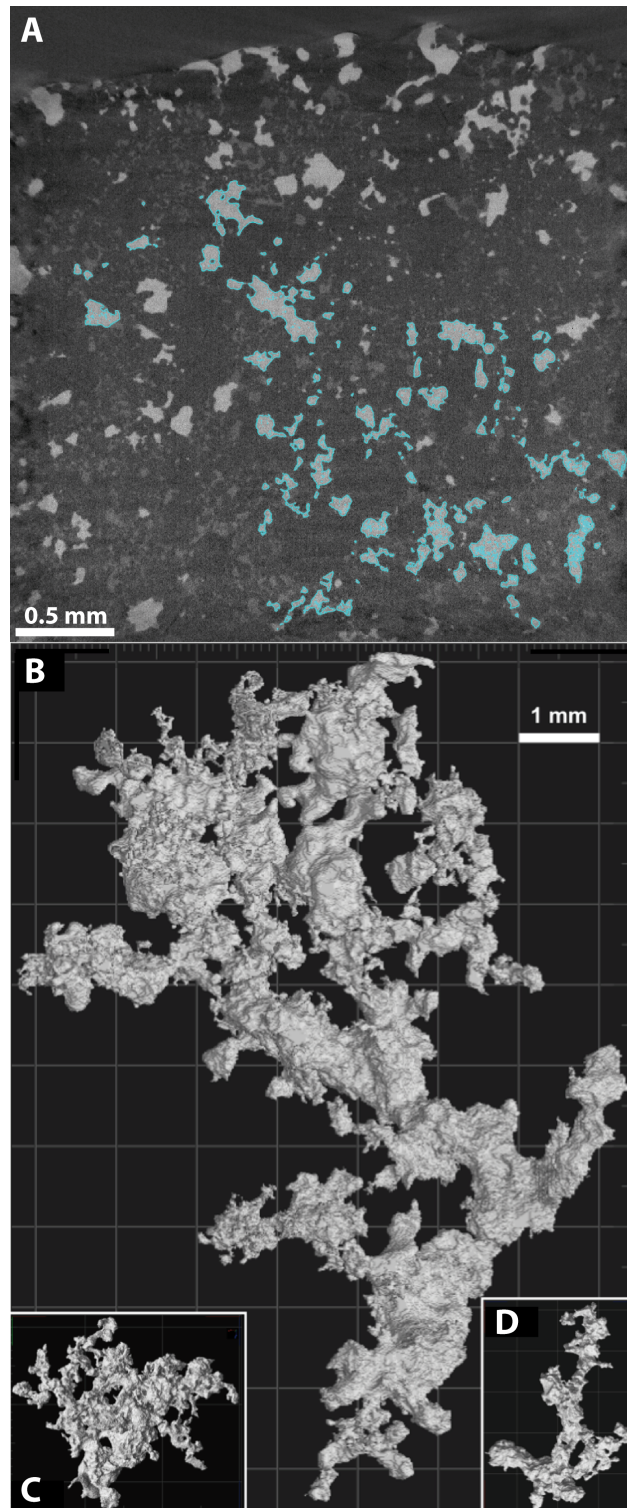


Figure 5.5: **A** – Section 2D virtuelle de la météorite de Tafassasset, obtenue après reconstruction 3D (microtomographie). Gris clair : métal ; gris moyen : sulfures ; gris sombre : silicates. La zone entourée de bleu correspond à un continuum du métal à travers tout l'échantillon. **B**, **C** et **D** – Quelques exemples de réseaux métalliques 3D virtuellement extraits de la météorite Tafassasset. **B**, **C** et **D** sont à la même échelle. Dimensions des voxels (côté) : **B** : 9.6 µm ; **C** : 3.0 µm ; **D** : 3.0 µm.

5.4.2. **Abondances élémentaires et rapports d'abondances**

Les concentrations en W dans les fractions minérales étudiées varient énormément, de moins de 5 ppb pour la fraction de silicates purs à près de 800 ppb pour la phase métallique pure (Tableau 5.1). La concentration en W dans la roche totale a été mesurée à 250-350 ppb, cette variabilité étant notamment liée à l'abondance de métal dans l'échantillon étudié. C'est encore une preuve de l'hétérogénéité de la météorite de Tafassasset, même à l'échelle du centimètre. Ces valeurs sont plus élevées que celles décrites par Wason et Kallemeyn (1988) pour les chondrites carbonées (CC : 100 à 190 ppb) et peuvent être expliquées par l'abondance de métal, plus importante dans Tafassasset que dans la plupart des chondrites carbonées. En effet, celles-ci contiennent entre 0,01 % (CI) et 8 % (CR) de métal (alliage Fe-Ni) en volume (Scott et Krot, 2006), contre 10 % pour Tafassasset. Les chondrites carbonées les plus riches en métal, CH (20 %) et CB (60 à 70 %) présentent des concentrations en W en accord, de ~300 ppb pour les CH (Kleine *et al.*, 2005a), comparable aux observations dans Tafassasset, et de 0,3 à 1,3 ppm pour les CBs (Campbell *et al.*, 2002). Les brachinites, quant à elles, ne présentent que des traces de Fe-Ni métal (Nehru *et al.*, 2003), et des abondances en W très faibles (~90 ppb, Nehru *et al.*, 1983).

Leya *et al.* (2000a, 2000b) ont montré que les effets cosmogéniques (liés aux réactions de captures neutroniques par les atomes de Ta exposés au rayonnement cosmique galactique et conduisant à la formation de ^{182}W par désintégration de ^{182}Ta) peuvent modifier la composition isotopique en W des silicates, et cela pour des rapports Ta/W > 0,22 et des âges d'exposition suffisamment longs. En conséquence, nous avons analysé les rapports Ta/W dans chacune des fractions minérales (Tableau 5.1). L'âge d'exposition de Tafassasset est de 76 Ma (Patzner *et al.*, 2003), et toutes les fractions minérales analysées présentent des rapports inférieurs à 0,22, à l'exception des phases très riches en silicates. Dans le métal, les effets cosmogéniques dépendent essentiellement de l'abondance en Re (Tableau 5.1) et de l'âge d'exposition (ex : Markowski *et al.*, 2006a).

D'après les modèles proposés par (Leya *et al.*, 2000b) pour les silicates et par (Markowski *et al.*, 2006a) pour le métal, les effets cosmogéniques sont inférieurs à 0,3 ‰

et $0,1 \text{ } \epsilon$ pour les silicates et le métal, respectivement. Même si ces effets cosmogéniques sont dans la barre d'erreur de nos données isotopiques, les données que nous présentons sont corrigées de ces effets cosmogéniques.

Tableau 5.1 : Concentrations et rapports isotopiques mesurés dans les différentes fractions minérales. Les concentrations en Hf et W présentent une incertitude de 3 à 5 %. Les rapports $^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}$ sont calculés en utilisant le rapport élémentaire Hf/W (voir Burkhardt *et al.*, 2008). Les epsilon sont calculés en utilisant le rapport de normalisation $^{186}\text{W}/^{184}\text{W} = 0,927672$. Les données sont corrigées des effets cosmogéniques (Leya *et al.*, 2000b) et du blanc de procédure. Notons que la plupart des fractions présentent des rapports Re/W et Ta/W faibles. De plus, comme l'âge d'exposition est faible (76 Ma, Patzer *et al.*, 2003), les effets cosmogéniques sont négligeables dans la plupart des cas. En conséquence, seules les fractions avec des rapports Ta/W > 0,22 ont été corrigées. Les valeurs non-corrigées et corrigées du blanc sont présentées en Annexe 4. *n* représente le nombre de mesures.

Fraction	Hf (ppb)	W (ppb)	Re/ W	2SD	Ta/W	2SD	$^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}$	2SD	$\epsilon^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$	2SD	$\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$	2SD	$\epsilon^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$	2SD	<i>n</i>
MC-ICPMS															
Metal (Nu 500 HR)	0,00	807	0,25	0,05	0,0001	0,0012	0,00	0,001	-3,10	0,25	0,02	0,2	-1,70	0,3	3
Metal (Neptune Plus)	0,00	807	0,26	0,05	0,0001	0,0012	0,00	0,001	-3,36	0,15	-0,06	0,17	-1,75	0,15	4
Bulk 1	82,2	249	0,20	0,12	0,02	0,001	0,39	0,03	-3,32	0,18	-0,17	0,43	-1,77	0,25	3
Bulk 2	102	350	0,19	0,08	0,04	0,002	0,34	0,01	-3,44	0,18	-0,21	0,06	-1,76	0,26	3
N-TIMS															
Metal	0	807	0,25	0,05	0,0001	0,0012	0,00	0,001	-3,18	0,32	-0,02	0,27	-1,70	0,37	1
Bulk	96,7	312	0,19	0,11	0,03	0,001	0,36	0,02	-3,64	0,55	-0,28	0,62	-1,87	0,62	2
Silicates purs >150	127	3,92	0	0,001	1,30	0,22	38,08	1,42	-12,0	3,8	-22,5	2,1	-6,37	4,2	1
Silicate + opaque	371	14,2	0	0,001	1,34	0,17	30,8	1,06	-10,5	2,1	-18,2	2,7	-5,68	3,6	2
<150 μm	689	47,2	0	0,001	1,48	0,10	17,18	1,42	-7,07	2,21	-10,0	2,1	-3,61	2,6	2
Opaque	486	86,7	0	0,001	0,30	0,01	6,61	0,18	-2,14	1,41	-3,92	0,63	-1,13	0,53	2

Les rapports $^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}$ des différentes fractions varient de $(0,1 \pm 1,2) \times 10^{-3}$ pour le métal, à $38,1 \pm 1,4$ pour les silicates (Tableau 5.1). Les rapports $^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}$ pour la roche totale varient de $0,34 \pm 0,01$ à $0,39 \pm 0,03$.

5.4.3. Données isotopiques

La fraction silicatée est appauvrie en ^{182}W : $-12,0 \pm 3,8 \text{ } \epsilon$, valeur bien inférieure à la valeur initiale du système solaire (prise comme l'ordonnée à l'origine de l'isochrone des CAI : $-3,51 \pm 0,10 \text{ } \epsilon$, (Burkhardt *et al.*, 2012)), alors que la phase métal (de $-3,10 \pm 0,25 \text{ } \epsilon$ à $-3,36 \pm 0,15 \text{ } \epsilon$) est enrichie par rapport à cette valeur initiale mais appauvrie par rapport au standard terrestre (Tableau 5.1). Les différentes fractions minérales se retrouvent alignées dans un diagramme « isochrone » (Figure 5.6), mais avec une pente négative.

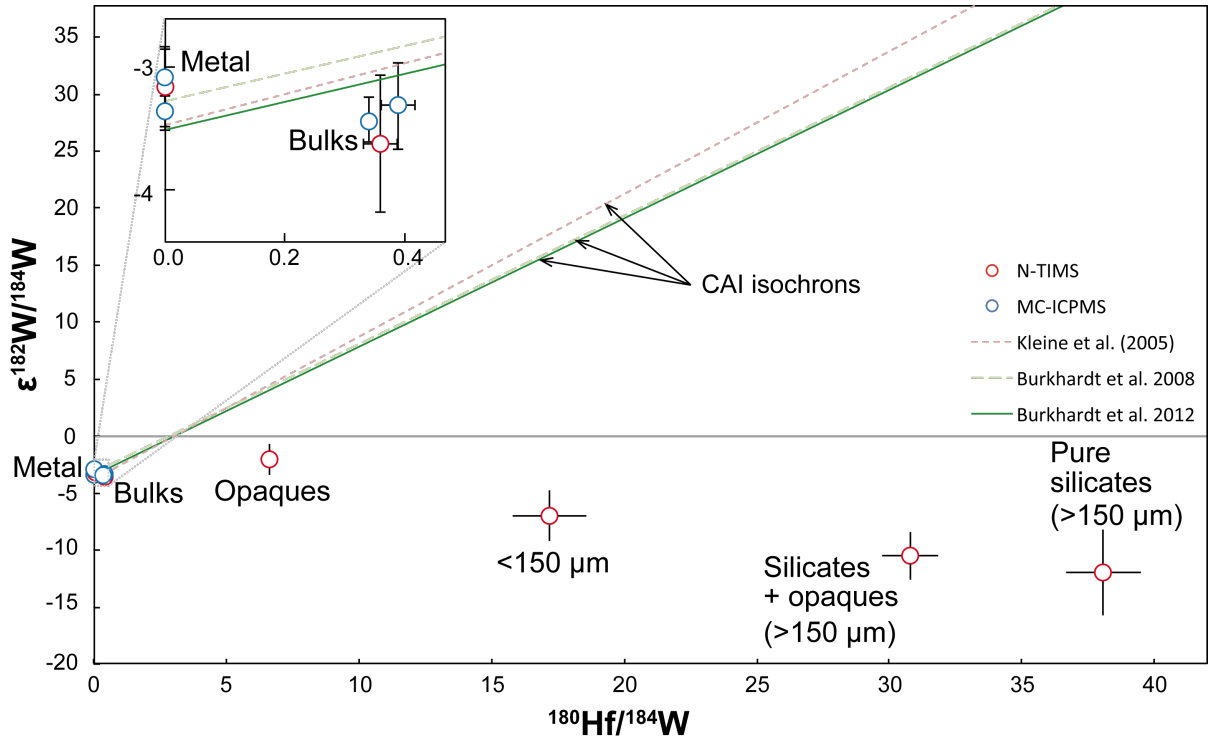


Figure 5.6 : Données corrigées des effets cosmogéniques et des blancs de procédure. Les déficits de ^{182}W sont corrélés au rapport $^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}$ des différentes fractions. L'isochrone des CAI (Burkhardt *et al.*, 2008, 2012; Kleine *et al.*, 2005a) est aussi représentée.

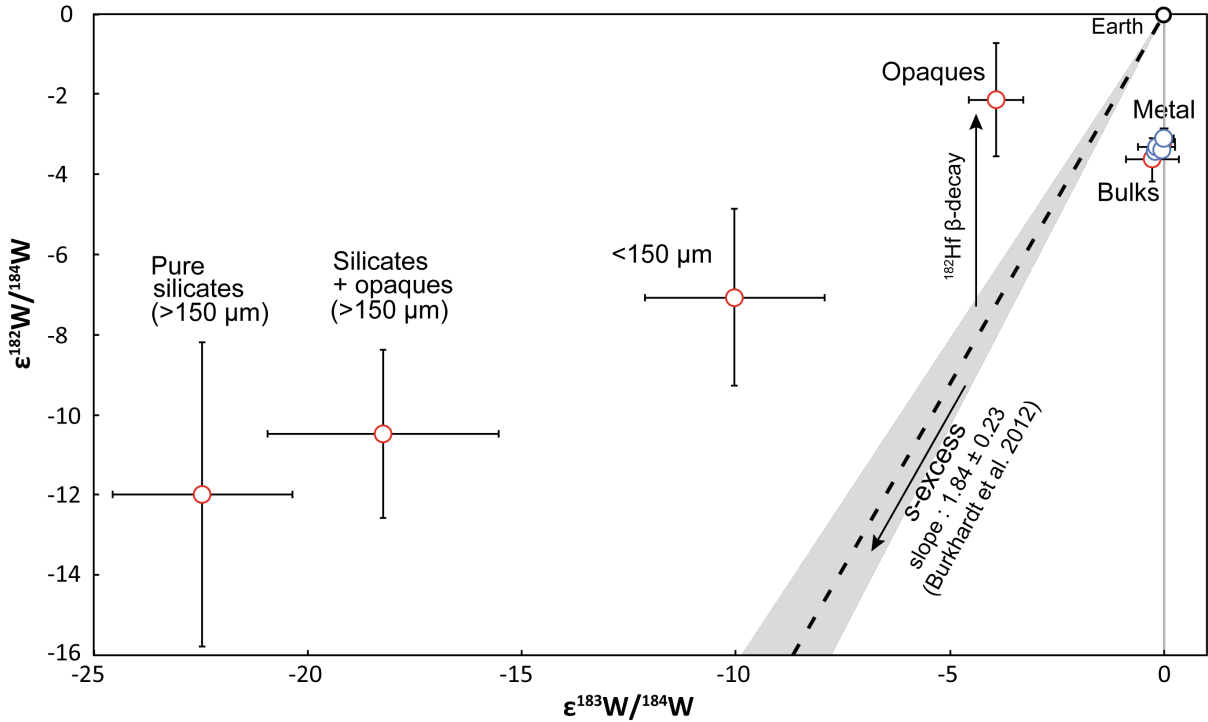


Figure 5.7 : Corrélation entre l'anomalie en ^{182}W et l'anomalie en ^{183}W dans la météorite de Tafassasset. Les ϵ sont calculés en utilisant le rapport de normalisation interne $^{186}\text{W}/^{183}\text{W}$. Les pointillés et le champs gris représentent la correction de l'effet nucléosynthétique (excès de processus s) et l'incertitude liée à cette correction, d'après Burkhardt *et al.* (2012), et renormalisé à $^{186}\text{W}/^{183}\text{W}=0,927672$.

Toutefois, les fractions silicatées présentent aussi d'importantes anomalies en $\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$, qui varient de -0,17 pour la roche totale à -22,5 pour la fraction de silicates purs (Tableau 5.1). Ces valeurs semblent corrélées aux $\epsilon^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ mesurées dans les mêmes fractions (Figure 5.7), ce qui suggère que les anomalies observées en ^{182}W ne sont pas uniquement radiogéniques.

5.5. Discussion

5.5.1. Anomalies nucléosynthétiques

Les valeurs d' $\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ non-nulles peuvent être attribuées à (1) des artéfacts analytiques, (2) des effets cosmogéniques, ou (3) des anomalies nucléosynthétiques. Des tests ont été réalisés avec des géostandards (cf chapitre 2) : ces analyses excluent tout artéfact analytique. De plus, les signatures $\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ sont corrélées avec les $\epsilon^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ et les rapports Hf/W, confirmant que ces signatures ne sont pas des artéfacts analytiques. Comme nous l'avons démontré un peu plus tôt, nous nous attendons à ce que les effets cosmogéniques soient inférieurs à 0,3 ϵ , ils ne peuvent donc pas expliquer les données observées. Il faut donc envisager que les anomalies observées en $\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ soient à relier à des effets nucléosynthétiques.

Les anomalies sur le rapport $^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ sont bien plus importantes que celles décrites par Qin *et al.* (2008a) pour les météorites de fer de type IVB, mais sont similaires à celles observées dans certaines fractions (attaque acide ménagée) de Murchison (Burkhardt *et al.*, 2012). Dans ces deux études, les anomalies observées sur le rapport $^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ sont associées à un excès de ^{184}W , interprété comme un enrichissement en processus s. Dans Tafassasset, les anomalies en $\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ sont corrélées à l'abondance de silicates dans les fractions étudiées, et inversement proportionnelles à l'abondance de phase métallique. Il est intéressant de noter que les anomalies nucléosynthétiques en ^{54}Cr observées pour Tafassasset par Göpel *et al.* (2009, 2011), et les anomalies en ^{184}W sont toutes deux associées à un enrichissement en processus s, et pourraient correspondre à la signature de grains pré-solaires de type SiC ou autres (Ávila *et al.*, 2012; Davis *et al.*, 2009; Qin *et al.*, 2011; Zinner *et al.*, 2005), formés dans des étoiles de type AGB (Asymptotic Giant Branch).

L'absence de cette anomalie isotopique dans la phase métallique peut être expliquée soit par le fait que le métal et les silicates proviennent de deux réservoirs isotopiques distincts, ou alors que cet effet isotopique est dilué dans la phase métallique. En effet, la concentration en W dans le métal est 40 fois supérieure à celle dans les silicates. En effectuant un bilan de masse simple, utilisant des valeurs moyennes pour la concentration en W dans les SiC (1300 ppm) et l'anomalie isotopique en $\epsilon^{184}\text{W}$ de ces grains (+120 δ) d'après les données de Ávila *et al.* (2012)), nous avons pu déterminer que 50 ppm de grains présolaires présents dans les silicates de Tafassasset peuvent expliquer la signature isotopique observée. De plus, 50 ppm de SiC correspond à la quantité de grains pré-solaires (3-220 ppm) observés dans les chondrites de type CR (Floss et Stadermann, 2009; Leitner *et al.*, 2012; Nagashima *et al.*, 2004). Si la phase métallique contient aussi 50 ppm de grains pré-solaires portant les mêmes anomalies nucléosynthétiques, le bilan de masse résulte en une anomalie en $\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ de -0,02 ϵ , qui ne peut être distinguée de la valeur du standard isotopique dans la barre d'erreur.

5.5.2. Age ^{182}Hf - ^{182}W de Tafassasset

Dans les Figure 5.7 et Figure 5.8, les droites de régression représentées sont des droites de mélange entre deux composantes avec des signatures isotopiques distinctes. En conséquence, il semblerait qu'un âge ne puisse être déduit directement à partir du diagramme isochrone (Figure 5.8).

Pour distinguer les signatures radiogéniques et les anomalies nucléosynthétiques, les abondances en ^{182}W ont été corrigées de l'excès de processus *s* en utilisant le modèle de Burkhardt *et al.* (2012). Celui-ci s'appuie sur les anomalies nucléosynthétiques observées pour les $\epsilon^{183}\text{W}$ dans certaines CAIs d'Allende, qui sont directement corrélées aux anomalies observées sur les $\epsilon^{182}\text{W}$. Les données corrigées sont reportées dans le Tableau 5.2.

La météorite de Tafassasset – isotopes du W et histoire thermique

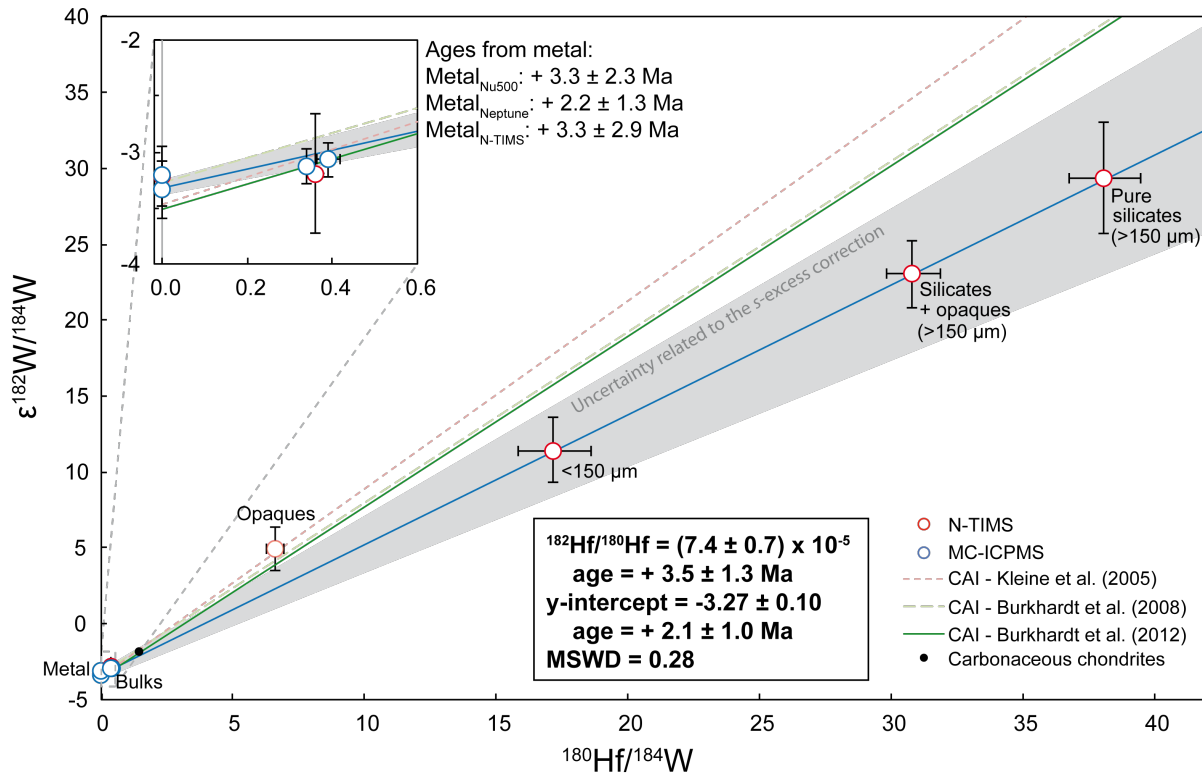


Figure 5.8 : Données corrigées de l'excès de processus s. Le point noir représente la valeur des chondrites carbonées telle que déterminée en 2002 par différentes équipes (Kleine *et al.*, 2002; Schoenberg *et al.*, 2002; Yin *et al.*, 2002). L'isochrone a été calculée en utilisant tous les points sauf la fraction opaque, qui est en dehors de la droite de régression et a été éliminée comme outlier.

Tableau 5.2 : Rapports isotopiques corrigés des effets nucléosynthétiques d'après le modèle de (Burkhardt *et al.*, 2012).

Fraction	$\epsilon^{182}\text{W}/^{184}\text{W}_{\text{corr}}$	2SD
MC-ICPMS		
Metal (Nu500HR)	-3,15	0,25
Metal (Neptune Plus)	-3,26	0,15
Bulk 1	-3,00	0,18
Bulk 2	-3,06	0,18
N-TIMS		
Metal	-3,15	0,32
Bulk	-3,13	0,55
Pure-silicates >150 μm	29,33	3,8
Silicate + opaque	23,09	2,1
<150 μm	11,38	2,21
Opaque	5,08	1,41

Après correction de l'excès de processus s, les rapports $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ sont toujours corrélés aux rapports Hf/W pour les différentes fractions. La courbe de régression passant par les fractions minérales de Tafassasset a une pente inférieure à celle de la droite des CAI (Figure 5.8). Même si la correction à partir de la méthode de Burkhardt *et al.* (2012) est entachée d'une incertitude importante, une pente peut tout de même être calculée à partir des valeurs corrigées reportées dans un diagramme isochrone. En utilisant Isoplot (Ludwig, 2012), la pente de la régression linéaire vaut $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf} = [7,4 \pm 0,7] \times 10^{-5}$ (MSWD = 0,28). Interprétée comme une isochrone, cette droite correspond à un âge de $3,5 \pm 1,3$ Ma après les CAIs. L'initial de l'isochrone après correction est $\epsilon^{182}\text{W} = -3,27 \pm 0,10$, qui correspond à un âge de $2,1 \pm 1,0$ Ma après les CAIs, en considérant l'initial des CAIs comme étant $-3,51 \pm 0,10$ (Burkhardt *et al.*, 2012). Cet initial est en accord avec les valeurs mesurées pour le métal de Tafassasset : $\epsilon^{182}\text{W} = -3,15 \pm 0,25$, $-3,26 \pm 0,15$ et $-3,15 \pm 0,32$, qui correspondent respectivement à des âges de $3,3 \pm 2,3$, $2,2 \pm 1,3$ et $3,3 \pm 2,9$ Ma après les CAIs. Les différents âges obtenus sont cohérents dans la barre d'erreur. Comme l'âge calculé à partir de la phase métallique n'a pas nécessité de correction, nous considérerons pour la suite que l'âge de $2,9 \pm 1,1$ Ma après les CAIs (moyenne pondérée pour le métal) est la meilleure estimation de l'âge du dernier équilibre métal-silicate dans Tafassasset.

Cet âge ^{182}Hf - ^{182}W est légèrement plus vieux que les âges ^{53}Mn - ^{53}Cr , ^{26}Al - ^{26}Mg et Pb/Pb déterminés pour Tafassasset. Ces systèmes isotopiques donnent respectivement des âges de $4,8 \pm 0,4$ Ma avant l'angrite LEW Cliff 86010, $3,6 \pm 0,7$ Ma après les CAIs et de 4563 ± 1 Ma (Göpel *et al.*, 2009, 2011, Galy *et al.*, *communication personnelle*). Les âges relatifs peuvent être transformés en âges absolus en utilisant les âges Pb-Pb absolus mesurés pour LEW Cliff 86010 : $4558,55 \pm 0,15$ Ma (Amelin, 2008) et pour les CAIs : $4567,30 \pm 0,16$ Ma (Connelly *et al.*, 2012). Les systèmes isotopiques ^{182}Hf - ^{182}W , ^{53}Mn - ^{53}Cr et ^{26}Al - ^{26}Mg renvoient ainsi à des âges absolus de $4564,4$ Ma, $4563,3 \pm 0,4$ Ma et $4563,7 \pm 0,7$ Ma, respectivement. Une telle différence (autour de 1 à 2 Ma) entre l'âge ^{182}Hf - ^{182}W et les autres chronomètres peut s'expliquer soit par une fermeture successive des chronomètres lors du refroidissement, soit par une réouverture des chronomètres par un événement thermique, pas suffisamment chaud pour rouvrir le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W . En effet, le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W a une température de fermeture plus

élevée (1200 K, (Van Orman *et al.*, 2008)) que les chronomètres ^{53}Mn - ^{53}Cr , ^{26}Al - ^{26}Mg et Pb/Pb (~800-1000 K, (Cherniak, 2001; Ito et Ganguly, 2006; LaTourrette et Wasserburg, 1998)).

5.5.3. Modèles de formation de Tafassasset

Tafassasset est une météorite métamorphisée qui a perdu un composant basaltique mais qui contient toujours une grande quantité de métal et de sulfures. La phase silicatée présente des anomalies nucléosynthétiques importantes, alors que la phase métallique ne semble pas être affectée par cette anomalie. Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence : soit le métal de la météorite de Tafassasset a été injecté lors de l'impact entre deux corps de grande taille (scénario « exogène »), soit il a toujours fait partie du corps parent de Tafassasset, mais l'anomalie nucléosynthétique y est invisible car suffisamment diluée, ce qui est possible d'après les bilans de masse (scénario « endogène »).

Modèle exogène

Dans le scénario exogène, le métal provient d'un impacteur riche en métal ne présentant pas d'anomalie nucléosynthétique. A cause de l'énergie de l'impact, le corps parent (ou une partie de ce corps) est chauffé au-delà de l'eutectique Fe-FeS (990°C). Métal et sulfures fondent partiellement et percolent à travers les silicates d'un gros corps suffisamment chaud pour que cette phase liquide ne subisse pas de trempe. Piégé en cours de migration, le sulfure liquide riche en fer refroidit suffisamment rapidement pour rester prisonnier entre les silicates et suffisamment lentement pour se démixer en sulfures (troilites) et métal (kamacite, taenite, martensite) qui forment localement de fines figures de Widmanstätten (Gardner-Vandy *et al.*, 2012). Cette hypothèse pourrait être cohérente avec la structure interstitielle du métal et des sulfures observée dans notre étude (Figure 5.5). Dans ce cas, l'âge déduit pour la météorite de Tafassasset n'aurait que peu de sens puisqu'il est basé sur une droite de mélange entre deux pôles d'origines distinctes. Et si les données disponibles ne suffisent pas à déduire un taux de refroidissement précis pour Tafassasset, nous pouvons proposer une estimation au premier ordre en nous basant sur des données extraites de l'étude de Gardner-Vandy *et al.* (2012). Notre estimation se base sur les

concentrations en Ni dans le métal et sur la largeur observée des lamelles de kamacite et de taenite dans les figures de Widmanstätten. Nous avons utilisé ces données en leur appliquant les modèles au premier ordre de la littérature (Goldstein et Axon, 1973; Goldstein et Short, 1967; Wood, 1964). La méthode consiste à reporter les concentrations en Ni au centre des lamelles de taenite en fonction de la demi-largeur de ces mêmes lamelles dans un diagramme de refroidissement calculé pour la concentration moyenne en Ni dans la météorite (pour les météorites de fer) ou, en ce qui nous concerne, pour le grain de métal. Nous avons effectué ces estimations sans connaître la concentration en phosphore (P) dans le grain de métal, mais dans le cas qui nous intéresse, l'effet du P sur la température de nucléation de la kamacite est faible (moins de ± 30 °C de différence en les températures de nucléation minimale et maximale), puisque les grains de métal contiennent plus de 7% de Ni (Goldstein et Doan, 1972). D'après les données de Gardner-Vandy *et al.* (2012), nous avons déterminé une largeur moyenne des bandes de taenite est de 10 à 20 microns et une concentration en Ni au cœur de ces bandes d'environ de 15-20%. La concentration moyenne en Ni dans les grains de métal se situe quant à elle à 9,9%. Ces données correspondent à des taux de refroidissement d'au moins 100 à 200 K/Ma au moment de l'exsolution des bandes de kamacite (entre 950K et 750K). L'existence de martensite dans l'échantillon est en accord avec un refroidissement rapide du métal. Toutefois, ces estimations ne doivent être considérées que comme des ordres de grandeur et doivent être affinées par des études plus poussées, par exemple en étudiant les profils en M de concentration du Ni dans la taenite, ou encore en prenant en compte les concentrations en P dans le métal (Goldstein *et al.*, 2009).

Dans le scénario exogène, l'âge déduit du système ^{182}Hf - ^{182}W doit être interprété comme le résultat d'un mélange incomplet entre deux pôles de compositions isotopiques distinctes. Dans ce cas-là, un âge modèle peut être calculé en faisant l'hypothèse que les silicates de Tafassasset se sont formés à partir d'un précurseur chondritique. Une droite passant par la valeur chondritique ($\varepsilon = -1,9$, $^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W} = 1,42$; (Kleine *et al.*, 2002; Schoenberg *et al.*, 2002; Yin *et al.*, 2002)) et par la valeur déterminée pour les silicates purs a une pente de $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf} = (9,38 \pm 0,9) \times 10^{-5}$. Cette pente est en parfait accord avec l'isochrone calculée précédemment, qui prenait en

compte la totalité des points analysés. Cela suggère que la pente calculée plus tôt a un réel sens chronologique et que Tafassasset résulte vraisemblablement de l'évolution d'un précurseur chondritique en une seule étape d'équilibration métal-silicate.

Modèle endogène

Dans le scénario endogène, métal et silicates sont tous deux issus du même corps parent. La structure du métal, en réseau 3D, peut être attribuée à une fusion avancée de la phase métal-sulfure et à une fusion partielle de la phase silicatée. En effet, l'eutectique Fe-FeS à basse pression se situe autour de 1260 K (Usselman, 1975). C'est quelques dizaines de degrés en-dessous du point de fusion de la matrice silicatée, auquel un composant basaltique commence à se former. Usui *et al.* (2010) ont montré que la fusion partielle d'une chondrite CR commence en-dessous de 1400 K. De telles températures peuvent être comparées à celles décrites par Galy *et al.* (2012) pour l'équilibration de la chromite (1180-1450 K) et à la température proposée par Gardner-Vandy *et al.* (2012) pour le thermomètre à deux pyroxènes (1356 ± 37 K). En conséquence, il est possible de proposer le scénario suivant : le corps parent de Tafassasset a été accréteé durant les premiers million d'années du système solaire, avec une composition similaire à celle du corps parent de chondrites CR. Chauffé par la désintégration radioactive des isotopes à courte période, sa température augmente jusqu'à atteindre un pic (probablement autour de 1350 K). A cette température, métal et sulfures sont en partie liquides, sous forme d'un liquide sulfuré riche en métal. Ce n'est pas pour autant qu'il peut être extrait de la roche mère. En effet, la mobilité des liquides métalliques et silicatés dépend du seuil de percolation de ces liquides (Bagdassarov *et al.*, 2009; Yoshino *et al.*, 2003, 2004). Ce seuil dépend lui-même des angles diédraux entre les phases liquides et solides. Pour des quantités de liquide faibles (moins de 17,5% de liquide métallique dans la roche), les angles diédraux élevés (90° - 100°) du FeS liquide avec les silicates solides empêchent ce liquide d'être extrait, il reste donc prisonnier de la matrice silicatée. Au contraire, même à des taux de fusion très faibles (jusqu'à 2%), les liquides silicatés peuvent être extraits de la matrice silicatée solide, et ce grâce au fait que les angles diédraux entre les deux phases sont de l'ordre de 10 - 30° (Beeman et Kohlstedt, 1993; Daines et Kohlstedt, 1993; Hirth et Kohlstedt, 1995; Holness, 2005; Riley et Kohlstedt, 1991). En conséquence, ce

scénario permet d'expliquer la perte d'un composant basaltique dans Tafassasset (Nehru *et al.*, 2010, 2003), ainsi qu'une perte partielle de sulfures (Gardner-Vandy *et al.*, 2012). Mais il explique aussi que des quantités significatives de métal et de sulfures soient retrouvés dans la météorite, et que leur structure montre un début de percolation.

Comme une grande partie du FeS liquide a été immobilisé, il s'est ensuite refroidi autour des silicates réfractaires, de façon interstitielle, ou comme bulles dans ou à la périphérie de poches de liquide silicaté. Le taux de refroidissement peut être estimé à partir des figures de Widmanstätten comme nous l'avons vu plus haut, mais aussi à partir de la différence entre les âges mesurés par le chronomètre ^{182}Hf - ^{182}W (température de fermeture : ~ 1200 K (Van Orman *et al.*, 2008) et par les chronomètres utilisés dans les études précédentes : ^{26}Al - ^{26}Mg , ^{53}Mn - ^{53}Cr et Pb/Pb (température de fermeture autour de 800 à 1000 K (Cherniak, 2001; Ito et Ganguly, 2006; LaTourrette et Wasserburg, 1998). En considérant que tous les chronomètre datent le même refroidissement, un taux de refroidissement de ~ 300 - 400 K/Ma peut être estimé à partir de ces chronomètres. Ce taux de refroidissement est en excellent accord avec celui déduit des contraintes métallographiques (figures de Widmanstätten : plus de 100-200 K/Ma).

Contrairement à Bourot-Denise *et al.* (2002) et Russell *et al.* (2002), nous n'avons pas observé de chondre relique dans nos échantillons. En se basant sur les températures discutées ci-dessus et sur les observations pétrologiques, nous avons proposé que les structures considérées plus tôt comme des reliques de chondres soient en fait des poches de matériel fondu contenant encore une certaine quantité d'olivines réfractaires, bien arrondies par la fusion partielle. Lors du refroidissement du liquide silicaté, il cristallise sous forme de pyroxènes, avec quelques phases accessoires (notamment plagioclases et chromites). Ce scénario est étayé par la composition des plagioclases de Tafassasset. En effet, les plagioclases retrouvés dans ce que nous considérons comme des poches de liquide sont beaucoup moins riches en Ca ($\text{An}_{26.6}$) que ceux de la matrice réfractaire ($\text{An}_{46.6}$). Il explique aussi la forme arrondie des olivines poecilites : en effet, les faces fondent beaucoup plus lentement que les arêtes, et ce de façon à réduire l'énergie de surface du cristal. Enfin, quand le rapport

liquide/solide devient suffisamment grand dans les poches de liquide, le métal peut former des billes sphériques immiscibles dans le liquide silicaté. En refroidissant, les grains de métal peuvent cristalliser, comme observé dans les expériences de Li et Agee (2001). La texture pétrographique observée après refroidissement peut alors ressembler à celle décrite par Bourot-Denise *et al.* (2002).

Taille du corps parent et évolution thermique

Nous pouvons déduire une première approximation de la taille du corps parent de Tafassasset en nous basant sur les contraintes suivantes :

- (1) le corps parent de Tafassasset a été accrété tôt dans l'histoire du système solaire,
- (2) il a été porté à une température suffisante pour engendrer un début de fusion partielle du métal, des sulfures et des silicates,
- (3) le pic de température atteint est suffisamment élevé pour permettre l'extraction d'un composant basaltique, mais pas de l'essentiel des liquides silicatés et métal-sulfures.

Comme les chronomètres ^{182}Hf - ^{182}W , ^{53}Mn - ^{53}Cr , ^{26}Al - ^{26}Mg et Pb/Pb sont en accord et indiquent une fermeture des systèmes dans les 5 premiers millions d'années du système solaire, le corps parent de Tafassasset doit être suffisamment gros ou s'être accrété suffisamment tôt pour commencer à fondre rapidement, mais suffisamment petit pour refroidir rapidement et atteindre les 800-1000 K autour de 5 Ma après la formation des CAIs.

Pour déterminer la taille du corps parent de Tafassasset avec des arguments un peu plus solides, nous avons utilisé le modèle développé par Monnereau *et al.* (2013). Ce modèle consiste en une estimation de l'évolution thermique d'un corps de composition chondritique, chauffé essentiellement par l' ^{26}Al et refroidi par conduction. Ces hypothèses sont probablement simplistes dans le cas de Tafassasset, qui a subi une fusion partielle qui n'est pas prise en compte dans ce modèle.

De plus, la fusion partielle a pu entraîner un refroidissement par advection de chaleur et de matière et un déplacement du chauffage (^{26}Al) vers la périphérie du

corps. Toutefois, notre but n'est pas ici de déterminer avec précision la taille du corps parent, mais de l'estimer. Pour ce faire, le code développé par Monnereau *et al.* (2013) permet de déterminer les trajets température-temps (T-t) en fonction du rayon du corps (R), de la position considérée dans le corps (r) et de la date d'accrétion (d_{acc}). Des trajets T-t sont déduits pour chaque ensemble de paramètres (R, r, d_{acc}), et un RMS (root mean square) a été calculé entre chaque trajet théorique et nos données. Le minimum du RMS a été recherché, de façon à trouver le trajet qui corresponde le mieux au jeu de données dont nous disposons. Une température minimale à atteindre (1350K) a aussi été imposée, de façon à respecter le critère de fusion partielle. Pour la composition chimique du corps parent, nous avons considéré une composition de chondrite carbonée (CI) enrichie en Fe, de façon à nous approcher du Mg# ($Mg\# = Mg/(Fe+Mg)$) des silicates de Tafassasset (voir Annexe 5). Des compositions alternatives comme celle de chondrites ordinaires (OC) ou carbonées (CC) ne changent pas significativement les résultats.

Le degré de fusion partielle en fonction de la température et l'évolution thermique au-dessus du solidus ont été contraints en utilisant MELTS (Asimow et Ghiorso, 1998; Ghiorso et Sack, 1995). La Figure 5.9 représente une cartographie du RMS_{min} observé pour chaque corps modélisé, en fonction de R et de d_{acc} du corps considéré. On peut observer que le RMS atteint un minimum ($RMS < 0.4$) pour des corps de 17 à 20 km de rayon et des dates d'accrétion de 0,8 à 1 Ma après les CAI. Toutefois, notons que le RMS_{min} de corps de 15 à 25 km de rayon, avec des dates d'accrétion de 0.8 et 1.2 Ma après les CAIs donnent des résultats très similaires et ne doivent pas être écartés.

La Figure 5.9B représente l'une des meilleures estimations pour l'évolution T-t du corps parent de Tafassasset et la Figure 5.9C montre la position de la météorite de Tafassasset dans un tel corps, ainsi que les taux de fusion et température maximaux observés en fonction du rayon. Dans cet exemple ($R = 17$ km; $t_{acc} = 1.0$ Ma après les CAI), Tafassasset correspond à un échantillon provenant de $7,5 \pm 0,2$ km sous la surface. Dans d'autres solutions ($RMS < 0,4$), on observe des corps plus grands accrétés plus tôt ou des corps plus petits accrétés plus tard. Dans le premier cas, Tafassasset serait un échantillon plus proche de la surface, mais la fusion à l'intérieur du corps serait telle que le corps pourrait ne pas survivre au chauffage. Dans le second cas,

Tafassasset proviendrait d'une zone plus proche du centre du planétésimal. Malgré ces incertitudes sur la taille effective du corps parent de Tafassasset, il n'en reste pas moins que cet échantillon provient vraisemblablement d'un corps de moins de 50 km de diamètre accréte très tôt (≤ 1 Ma après les CAI).

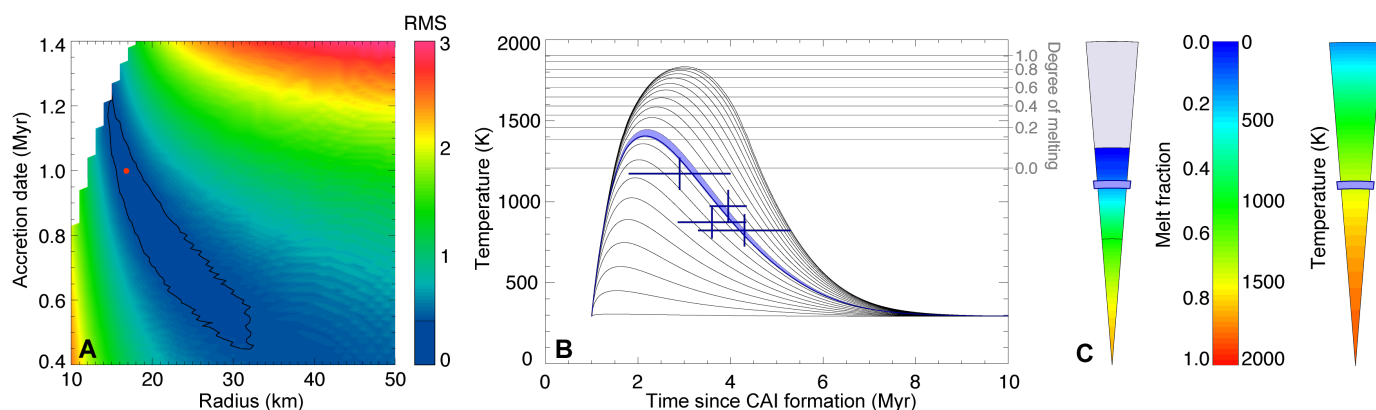


Figure 5.9 : **A** – Carte du RMS_{min} (entre le modèle et les données) calculé pour différentes tailles de corps et dates d'accrétion, en utilisant le modèle de Monnereau *et al.* (2013). Nous avons imposé les contraintes suivantes : accrétion instantanée (0,001 Ma), température de la nébuleuse solaire constante durant l'accrétion (292 K), et la composition chimique utilisée est celle reportée en Annexe 5. Nous avons aussi imposé une conductivité thermique de la forme : $k(T) = 4 (T_E/T)^{1/2}$ W/mK, avec $T_E = 292$ K. Le point rouge indique le corps représenté dans les figures B et C. Dans la région blanche, le corps n'atteint jamais la température de 1350 K. Notons aussi qu'une composition de chondrite ordinaire amènerait des résultats similaires, avec une température de fusion un peu plus élevée. **B** – Evolution T-t d'un corps dans la région (de la carte RMS) qui reproduit le mieux les observations de Tafassasset ($RMS_{min} = 0.370$; $R_{body} = 17$ km, $d_{acc} = 1.0$ Ma). Le trajet T-t path de la météorite Tafassasset est représenté en bleu. Les croix correspondent aux contraintes T-t apportées par les datations Hf-W, Al-Mg, Mn-Cr et Pb-Pb. **C** – Position relative de Tafassasset dans son corps parent (7,3 à 7,7 km de profondeur). Les températures et taux de fusion maximaux sont aussi reportés (le champ gris représente une zone où les matériaux ne subissent pas la fusion).

Ces deux informations contrastent grandement avec ce que l'on sait aujourd'hui du corps parent des chondrites H (par exemple), qui était beaucoup plus grand (~260 km de diamètre) et qui s'est accréte beaucoup plus tard (Monnereau *et al.*, 2013). L'existence de ces deux types de corps est donc en faveur d'un modèle de formation du système solaire dans lequel tous les corps ne sont pas accrétés en même temps, ni à la même vitesse.

Tafassasset : CR anormale ou achondrite primitive ?

Les compositions isotopiques en Cr et en O de Tafassasset suggèrent un lien avec les chondrites CR (Bourot-Denise *et al.*, 2002; Göpel *et al.*, 2009), pourtant, cet échantillon présente une différence majeure avec les CR : il est partiellement différencié. Pour cette raison, nous suggérons que Tafassasset provient d'un réservoir isotopique qui a la même origine nébulaire que celui qui a engendré les CR. Rien ne

prouve que le corps parent des CR est celui de Tafassasset. Le corps parent de Tafassasset a peut-être subi une histoire thermique similaire à celle des brachinites, mais sans que cela aille jusqu'à l'extraction complète de la phase métallique. En effet, si le métal et une partie des silicates de Tafassasset ont commencé à fondre, une grande partie de ces liquides est restée prisonnière de leur roche mère.

Que Tafassasset soit liée ou non à d'autres groupes connus de météorites, les observations et calculs présentés ci-dessus ont un certain nombre d'implications concernant la chronologie et les processus ayant lieu au sein du système solaire précoce. Par exemple, l'évolution thermique du corps parent de Tafassasset comparée à celle d'autres corps (ex : corps parent des chondrites H, (ex : Henke *et al.*, 2012; Monnereau *et al.*, 2013) confirme que les planétésimaux ne se sont pas tous accrétés en une seule étape, et que plusieurs générations de planétésimaux sont donc à envisager. Les résultats présentés dans ce chapitre suggèrent aussi que des petits corps de quelques dizaines de kilomètres de diamètre se sont formés moins d'1 Ma après les CAI, et ont existé au moment de la formation des chondres (ex : Connelly *et al.*, 2012). Ces petits corps précoces, chauffés par les radioactivités éteintes, ont été portés à des températures suffisantes pour commencer à se différencier.

Notre étude confirme donc que les chondres se sont formés dans un système présentant des corps astéroïdaux et/ou planétaires, parfois en cours de différenciation, comme cela avait été proposé à partir d'indices obtenus pour les angrites (Baker *et al.*, 2005; Kleine *et al.*, 2012) ou les météorites de fer (Kleine *et al.*, 2005a; Markowski *et al.*, 2006a; Scherstén *et al.*, 2006). Notons ici que, durant les dernières étapes de formation et d'équilibration de Tafassasset, coexistaient dans le système solaire des corps différenciés (ex : corps parents des angrites et des météorites de fer) et des corps chondritiques, comme le montrent les âges de formation des chondres des chondrites CR (Amelin et Krot, 2002; Nagashima *et al.*, 2007, 2008). Ces résultats montrent que le processus d'accrétion planétaire n'était pas suffisamment efficace pour faire disparaître la totalité des petits corps accrétés tôt dans l'histoire du système solaire. Enfin, les anomalies nucléosynthétiques observées dans la météorite de Tafassasset montrent que des corps partiellement différenciés peuvent conserver des preuves d'une hétérogénéité isotopique dans le jeune disque d'accrétion.

5.6. Conclusion

La phase silicatée de Tafassasset présente une anomalie nucléosynthétique importante en ce qui concerne les isotopes du W. Cette anomalie peut être expliquée par la présence de 50 ppm de grains présolaires de type SiC, ce qui est en accord avec la concentration en grains présolaires observée dans les chondrites CR. L'excès en ^{184}W , non-radiogénique, et celui en ^{54}Cr observé par Göpel *et al.* (2009) peuvent être tous deux associés à un excès de matériel issu d'un processus nucléosynthétique de type s. Après correction de cet effet nucléosynthétique, les signatures isotopiques des phases minérales séparées de Tafassasset s'alignent et définissent une isochrone. Un âge ^{182}Hf - ^{182}W de $2,9 \pm 1,1$ Ma après les CAI est déduit la pente de cette droite. Cet âge correspond à la fermeture du système ^{182}Hf - ^{182}W , c'est-à-dire la dernière équilibration métal-silicate, autour de 1200 K. Le corps parent de Tafassasset s'est probablement accrété dans les premières centaines de milliers d'années du système solaire, pour atteindre une taille autour de 35-40 km de diamètre. Chauffé par la radioactivité (^{26}Al notamment), il a atteint une température d'au moins 1350 K (20% de fusion). Le métal, les sulfures et une partie des silicates ont commencé à fondre. Un composant basaltique a pu être extrait, alors que le liquide de Fe-FeS et une partie du liquide silicaté restaient retenus dans leur roche mère. Le planétésimal a ensuite subi un refroidissement, estimé autour de 300-400 K/Ma pour la gamme 1200-800 K. Cette étude confirme que des objets de tailles variées se sont accrétés (et pour certains différenciés) de façon précoce dans le système solaire. En résumé, Tafassasset semble être une achondrite primitive qui pourrait correspondre à l'intérieur du corps parent des chondrites CR, avec une histoire thermique proche de celle des brachinites (Nehru *et al.*, 2003) mais, contrairement aux brachinites, ni la phase métallique ni la totalité de la phase silicatée fondue n'ont été extraites.

La météorite de Tafassasset – isotopes du W et histoire thermique

BILAN ET PERSPECTIVES

“La science consiste à passer d'un étonnement à un autre”

Aristote

Bilan et Perspectives

Ces travaux furent pour moi l'occasion de mettre en place une méthode analytique innovante pour étudier le système isotopique du W sous un angle différent : celui des isotopes stables. Le développement d'une nouvelle méthode de purification et d'analyse des isotopes du W représente une partie non négligeable des apports analytiques de ce travail. Cela ouvre le champ à de nombreuses études, tant géochimiques que cosmochimiques. En appliquant cette nouvelle méthode analytique des échantillons terrestres et extra-terrestres, j'ai pu dégager plusieurs phénomènes ayant une influence sur le système des isotopes stables du tungstène. Citons ici les deux plus marquants identifiés dans cette étude :

- les processus de volatilisation du métal lors d'impacts de haute énergie entre deux astéroïdes
- les processus d'altération sur les corps parents de certaines météorites.

L'étude que j'ai présentée dans cette thèse m'a notamment permis de proposer une gamme de fractionnement isotopique pour les échantillons naturels. Celle-ci est peu étendue et l'amplitude totale des fractionnements mesurés pour les rapports isotopiques est inférieure à 1 ‰ pour le rapport $^{184}\text{W}/^{183}\text{W}$. Les échantillons analysés sont tous inclus dans l'intervalle de fractionnement allant de -0,10 à +0,60 $\delta.\text{amu}^{-1}$.

Avec des développements supplémentaires (amélioration de la sensibilité et de la reproductibilité des instruments), l'alimentation d'une base de données isotopiques en *open-access* comme les bases GeoROC (<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>) ou PetDB (<http://www.earthchem.org/petdb>), et l'étude de populations et d'échantillons ciblés (ex : séries d'échantillons magmatiques cogénétiques, séries sédimentaires, populations de météorites) , il deviendra possible d'utiliser ce système comme traceur de sources de matériel dissout (étude de bassins sédimentaires) ou comme indicateur de l'altération dans des échantillons extra-terrestres. Cela pourra se faire par exemple en couplant ce système isotopique à un autre système traceur de l'altération (isotopes du Sr, éléments traces mobiles).

Mais il pourra aussi être intéressant d'étudier le fractionnement engendré par les mécanismes de fusion partielle, de cristallisation, d'équilibres métal-silicates. En effet, le W étant un élément modérément sidérophile, très incompatible, et appartient au groupe des HFSE (High Field Strength Elements) au sens large. Ses propriétés permettent de supposer l'existence d'un fractionnement isotopique entre les phases lors des processus mentionnés au début du paragraphe (diffusion métal-silicate ou silicate-silicate ou équilibre liquide-cristal).

J'ai étudié plus en détail l'effet de l'altération sur le système Hf-W et il en est ressorti que la grande différence de mobilité entre Hf et W lors de processus d'altération en système ouvert pouvait avoir des conséquences dramatiques sur la signification des âges ^{182}Hf - ^{182}W mesurés. En effet, si l'altération en système fermé n'a pas d'incidence évidente sur l'âge apparent de l'échantillon, l'altération en système ouvert a pour conséquence une rotation de l'isochrone autour du pôle métal. Cela engendre une différence significative entre les âges apparents déduits de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la pseudo-isochrone interne. Dans ce cas, l'âge obtenu de la phase métal est proche de la valeur vraie de l'âge d'équilibration de la météorite, alors que l'âge donné par la pente n'est qu'un âge apparent, plus récent que l'âge réel, mais n'ayant pas de sens physique.

Les météorites altérées étudiées présentent des signatures isotopiques très variables. J'ai notamment observé une relation entre l'intensité de l'altération des chondrites carbonées de type CV3 et leur signature isotopique en W stable. Or, lors des processus d'altération, la diffusion du W dans les mailles cristallines est tellement lente que ce n'est probablement pas elle qui contrôle les signatures isotopiques du fluide et de la roche. Ces signatures sont plutôt à relier directement aux signatures minérales. En effet, si les minéraux ont des compositions isotopiques différentes, les effets de dissolutions différentielles contrôleront les signatures du système : le fluide s'enrichira en W provenant des minéraux les plus solubles et sa signature isotopique se rapprochera de celle de ces minéraux, et le résidu solide évoluera de façon opposée. En parallèle, l'adsorption et la coprécipitation de W sur les minéraux secondaires peut engendrer un fractionnement isotopique (Kashiwabara *et al.*, 2013). Il sera donc utile de rapidement étudier le fractionnement isotopique entre différentes phases minérales

lors des processus magmatiques et métamorphiques. Par ailleurs, nous avons montré au chapitre 4 qu'un fractionnement isotopique du W (faible mais mesurable) est lié à l'équilibre de dissolution-précipitation de la Scheelite.

Enfin, l'étude de la météorite de Tafassasset, un échantillon très primitif ressemblant aux CR mais présentant clairement des indices de début de différenciation (la classant comme achondrite primitive), m'a permis d'apporter de nouvelles données confirmant l'hypothèse de l'existence de petits corps partiellement différenciés contemporains de la formation des chondres. Cet échantillon particulièrement complexe (anomalies nucléosynthétiques, texture partiellement fondue avec des poches de fusion résiduelles et un réseau interconnecté de métal et de sulfures) a permis d'apporter de nombreuses informations concernant l'hétérogénéité isotopique du système solaire primitif, l'évolution thermique de petits corps précoces et les mécanismes de différenciation. Je pense qu'il est possible que cette météorite puisse être un fragment de l'intérieur du corps parent des chondrites CR, et que son évolution pourrait être reliée à celle des CR (par exemple : formation des CR en surface de ce corps par magmatisme explosif et « jardinage » par impact). En effet, les datations montrent que les chondres des CR se sont formés pendant la période où le corps parent de Tafassasset était le plus chaud. Toutefois, je n'ai pour l'instant pas d'élément me permettant de transformer avec certitude cette hypothèse en théorie.

Pour résumer ce que j'ai présenté dans les 5 chapitres de cette thèse, je décris dans les lignes qui suivent les principales réalisations de ce travail. S'ensuivent quelques perspectives de développement.

Ce qui a été fait – bilan :

- ⇒ j'ai développé une méthode d'analyse des isotopes du W permettant d'obtenir des résultats précis et reproductibles ;
- ⇒ j'ai analysé une série de géostandards terrestres (roches ignées acides, basiques et ultrabasiques) et estimé la gamme de variation des isotopes du W dans les systèmes naturels ;

- ⇒ j'ai appliqué le protocole analytique développé à une série de météorites de fer. Cette étude montre que, si les signatures des météorites de fer magmatiques sont plus homogènes que celles des non-magmatiques, les signatures de ces dernières ne sont pas très éloignées de celles des premières ;
- ⇒ j'ai montré qu'un fractionnement cinétique lors de la volatilisation d'une partie (quelques ‰ à quelques %) du métal pendant d'un impact permettait tout à fait d'expliquer les (faibles) différences observées ;
- ⇒ j'ai analysé un ensemble de chondrites ordinaires présentant des degrés de métamorphisme variables. Les signatures isotopiques de celles-ci ne présentent pas de variations significatives, montrant que le métamorphisme n'affecte pas le système isotopique du W stable à l'échelle de l'échantillon ;
- ⇒ j'ai étudié la relation entre le degré d'altération et les signatures isotopiques en W stable pour un certain nombre de chondrites carbonées allant des types pétrographiques 1 (très altéré) à 3 (peu altéré). J'ai identifié une relation entre degré d'altération et signature isotopique en W stable pour les chondrites CV ;
- ⇒ j'ai réalisé un ensemble d'expériences de lixiviation (sur basalte et périclase) en conditions contrôlées, de façon à comprendre l'effet de l'altération sur le système Hf-W ;
- ⇒ j'ai montré expérimentalement que l'équilibre de dissolution-précipitation de la scheelite entraîne un fractionnement isotopique (faible mais mesurable) entre la phase aqueuse et la phase solide ;
- ⇒ j'ai modélisé la dissolution d'une roche composée d'olivines et de pyroxènes (périclase) dans les conditions expérimentales utilisées pour les expériences de lixiviation, et montré que les modélisations permettent de reproduire les expérimentations en termes d'évolution du pH et des concentrations en éléments majeurs ;
- ⇒ j'ai pu, grâce à ces modélisations, calculer la quantité de W mise en solution par dissolution et la comparer à celle mesurée. Cela m'a permis proposer

qu'il existe un puits de W dans les expériences en système fermées réalisées ; il est probable que celui-ci soit un phénomène d'adsorption sur les phases secondaires ;

- ⇒ j'ai utilisé les équations d'équilibre du système H_2WO_4 , HWO_4^- , WO_4^{2-} en solution disponibles dans la littérature pour calculer la spéciation du W dans les expériences de lixiviation, et conclu que l'anion WO_4^{2-} domine très largement le système, en accord avec ce que les diagrammes Eh-pH prédisent ;
- ⇒ j'ai étudié la météorite de Tafassasset, primitive, liée aux CR, métamorphisée et non-altérée, de façon à m'affranchir des phénomènes de mobilisation du W par l'altération des CR. J'ai réalisé un ensemble d'analyses (système ^{182}Hf - ^{182}W , minéralogie, pétrographie, microtomographie X, modélisation de l'évolution thermique du corps parent) pour caractériser cet échantillon mal connu et controversé ;
- ⇒ j'ai montré que la météorite de Tafassasset provient d'un tout petit corps formé dans les premiers millions d'années du système solaire, en même temps que les chondres et que d'autres petits corps précoces ;

Quelques perspectives pour aller plus loin :

- ⇒ analyser des minéraux séparés dans une suite métamorphique permettrait d'étudier l'influence du métamorphisme à l'échelle des minéraux ;
- ⇒ mesurer le fractionnement isotopique de minéraux magmatiques permettrait de tester l'hypothèse selon laquelle le fractionnement dans les CV est lié à la dissolution préférentielle de minéraux, présentant une signature isotopique légère, lors de l'altération ;
- ⇒ réaliser des expériences de lixiviation en conditions contrôlées sur des minéraux séparés, pour tester cette même hypothèse avec une approche différente

- ⇒ analyser des échantillons d'une série sédimentaire pour tester l'hypothèse selon laquelle les isotopes stables du W pourraient être utilisés comme un proxy pour retrouver la source du matériel détritique ;
- ⇒ analyser une série magmatique permettrait de savoir si les mécanismes de fusion partielle et de cristallisation fractionnée peuvent engendrer un fractionnement isotopique entre les phases liquide et solide ;
- ⇒ rechercher d'autres liens entre Tafassasset et les chondrites CR, de façon à tester l'hypothèse selon laquelle ces deux échantillons très différents pourraient avoir le même corps parent. Cela pourrait être fait, par exemple, en comparant les compositions minéralogiques et isotopiques des cœurs des gros minéraux trouvés dans les chondres des CR avec ceux de la météorite de Tafassasset.

Mon travail apporte donc une goutte d'eau supplémentaire dans l'océan de la connaissance de notre système solaire et de ses origines, mais il reste tant à faire pour pouvoir prétendre bien connaître nos origines lointaines et l'univers qui nous entoure.

Pour conclure l'ensemble du travail réalisé pendant ces trois dernières années, je me contenterai d'emprunter ces quelques mots à Galilée : « *La philosophie est écrite dans ce livre immense perpétuellement ouvert devant nos yeux (je veux dire : l'Univers), mais on ne peut le comprendre si l'on n'apprend pas d'abord à connaître la langue et les caractères dans lesquels il est écrit. Il est écrit en langue mathématique, et ses caractères sont des triangles, des cercles et d'autres figures géométriques sans l'intermédiaire desquelles il est humainement impossible d'en comprendre un seul mot* ». Chercher à comprendre notre univers, c'est aussi et surtout faire évoluer la compréhension que nous avons de nous-même et du monde qui nous entoure.

Bilan et Perspectives

BIBLIOGRAPHIE

*"La littérature est quelque chose qui n'empêche pas de dormir
parce que, d'une certaine façon, on la fait en dormant."*
Yves Berger, Que peut la littérature

Bibliographie

- Abreu, N. M. & Brearley, A. J. (2008). Unraveling the effects of aqueous alteration on primary nebular materials. *Goldschmidt Conference Abstracts*, A3.
- Alpher, R., Bethe, H. & Gamow, G. (1948). The Origin of Chemical Elements. *Physical Review* **73**, 803–804.
- Amelin, Y. (2008). U–Pb ages of angrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 221–232.
- Amelin, Y. & Krot, A. N. (2002). Pb isotopic age of chondrules from the CR carbonaceous chondrite acfer 059. *Meteoritics & Planetary Science* **37**, A12.
- Archer, C. & Vance, D. (2008). The isotopic signature of the global riverine molybdenum flux and anoxia in the ancient oceans. *Nature Geoscience* **1**, 597–600.
- Arlandini, C., Kappeler, F., Wisshak, K., Gallino, R., Lugaro, M., Busso, M. & Straniero, O. (1999). Neutron Capture in Low-Mass Asymptotic Giant Branch Stars: Cross Sections and Abundance Signatures. *The Astrophysical Journal* **525**, 886–900.
- Armstrong, J. T., Keneddy, A. K., Carpenter, P. K. & Albee, A. L. (1990). Petrography and trace element chemistry of Colomera (IIE) silicate inclusions: rhyolitic plums in the pudding. *Lunar and Planetary Science XXI*, 22–23.
- Asimow, P. D. & Ghiorso, M. S. (1998). Algorithmic modifications extending MELTS to calculate subsolidus phase relations. *American Mineralogist* **83**, 1127–1132.
- Ávila, J. N. *et al.* (2012). Tungsten isotopic compositions in Stardust SiC grains from the Murchison meteorite: constraints on the s-process in the Hf-Ta-W-Re-Os region. *The Astrophysical Journal* **744**, 49.
- Awad, A., Koster van Groos, A. F. & Guggenheim, S. (2000). Forsteritic olivine: effect of crystallographic direction on dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 1765–1772.
- Bagdassarov, N., Golabek, G. J., Solferino, G. & Schmidt, M. W. (2009). Constraints on the Fe–S melt connectivity in mantle silicates from electrical impedance measurements. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **177**, 139–146.
- Baker, J., Bizzarro, M., Wittig, N., Connelly, J. & Haack, H. (2005). Early planetesimal melting from an age of 4.5662 Gyr for differentiated meteorites. *Nature* **436**, 1127–31.
- Bales, R. C. & Morgan, J. J. (1985). Dissolution kinetics of chrysotile at pH 7 to 10. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 2281–2288.

- Barling, J. & Anbar, A. D. (2004). Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides. *Earth and Planetary Science Letters* **217**, 315–329.
- Beeman, M. L. & Kohlstedt, D. L. (1993). Deformation of fine-grained aggregates of olivine plus melt at high temperatures and pressures. *Journal of Geophysical Research* **98**, 6443.
- Bence, A. E. & Burnett, D. S. (1969). Chemistry and mineralogy of the silicates and metal of the Kodaikanal meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **33**, 387–407.
- Benedix, G. K., McCoy, T. J., Keil, K., Bogard, D. D. & Garrison, D. H. (1998). A petrologic and isotopic study of winonaite: evidence for early partial melting, brecciation, and metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 2535–2553.
- Benedix, G. K., McCoy, T. J., Keil, K. & Love, S. G. (2000). A petrologic study of the IAB iron meteorites: Constraints on the formation of the IAB-Winonaite parent body. *Meteoritics & Planetary Science* **35**, 1127–1141.
- Bischoff, A. *et al.* (1993). Paired Renazzo-type (CR) carbonaceous chondrites from the Sahara. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 1587–1603.
- Bland, P. a. *et al.* (2009). Why aqueous alteration in asteroids was isochemical: High porosity≠high permeability. *Earth and Planetary Science Letters*. Elsevier B.V. **287**, 559–568.
- Blum, J. D. & Erel, Y. (2003). Radiogenic Isotopes in Weathering and Hydrology. In: Drever, J. I., Holland, H. D. & Turekian, K. K. (eds) *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 365–392.
- Bogard, D. D., Garrison, D. H. & McCoy, T. J. (2000). Chronology and petrology of silicates from IIE iron meteorites: evidence of a complex parent body evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 2133–2154.
- Bokii, G. B. & Anikin, I. N. (1956). The determination of the solubility of scheelite (CaWO₄) in water and in aqueous solution of NaCl and LiCl by the radiochemical method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **1**, 240–243.
- Bourcier, W. L. & Zolensky, M. E. (1992). Computer Modeling of Aqueous Alteration on Carbonaceous Chondrite Parent Bodies. *Lunar and Planetary Science XXXIII* 143.
- Bourot-Denise, M., Zanda, B. & Javoy, M. (2002). Tafassasset: an equilibrated CR chondrite. *33rd Lunar and Planetary Science Conference*, 2–3.
- Bouvier, A. & Wadhwa, M. (2010). The age of the Solar System redefined by the oldest Pb–Pb age of a meteoritic inclusion. *Nature Geoscience* **3**, 637–641.

- Brantley, S. L. (2008). Kinetics of Mineral Dissolution. In: Brantley, S. L., Kubicki, J. D. & White, A. F. (eds) *Kinetics of Water-Rock Interaction*. New York: Springer, 151–196.
- Brantley, S. L., Liermann, L. J., Guynn, R. L., Anbar, A., Icopini, G. A. & Barling, J. (2004). Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 3189–3204.
- Brearley, A. J. (2006). The Action of Water. In: Lauretta, D. S. & McSween Jr, H. Y. (eds) *Meteorites and the Early Solar System II*. University of Arizona Press, 587–624.
- Breton, T., Quitté, G. & Albarède, F. (2012). Improving ^{182}Hf - ^{182}W ages in altered CR chondrites. *2012 V.M. Goldschmidt*.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309–319.
- Bunch, T. E., Irving, A. J., Wittke, J. H., Rumble III, D., Gellissen, M. & Palme, H. (2008). Evidence for Pervasive Metamorphism on the CR Chondrite Parent Body from Highly Equilibrated CR6 Chondrites Northwest Africa 2994 and Northwest Africa 3100. *39th Lunar and Planetary Science Conference*.
- Bunch, T. E., Keil, K. & Olsen, E. (1970). Mineralogy and petrology of silicate inclusions in iron meteorites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **25**, 297–340.
- Burbidge, E., Burbidge, G., Fowler, W. & Hoyle, F. (1957). Synthesis of the Elements in Stars. *Reviews of Modern Physics* **29**, 547–650.
- Burkemper, L. K. (2013). Metal-silicate partitioning behavior of molybdenum, tungsten, and nickel: implications for core formation. , 182.
- Burkhardt, C., Hin, R. C., Kleine, T. & Bourdon, B. (2014). Evidence for Mo isotope fractionation in the solar nebula and during planetary differentiation. *Earth and Planetary Science Letters*. Elsevier B.V. **391**, 201–211.
- Burkhardt, C., Kleine, T., Bourdon, B., Palme, H., Zipfel, J., Friedrich, J. M. & Ebel, D. S. (2008). Hf-W mineral isochron for Ca,Al-rich inclusions: Age of the solar system and the timing of core formation in planetesimals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Elsevier Ltd **72**, 6177–6197.
- Burkhardt, C., Kleine, T., Dauphas, N. & Wieler, R. (2012). Nucleosynthetic tungsten isotope anomalies in acid leachates of the Murchison chondrite: implications for hafnium-tungsten chronometry. *The Astrophysical Journal* **753**, L6.
- Burnett, D. S. & Wasserburg, G. J. (1967). Evidence for the formation of an iron meteorite at 3.8×10^9 years. *Earth and Planetary Science Letters* **2**, 137–147.

- Buseck, P. R. & Hua, X. (1993). Matrices of Carbonaceous Chondrite Meteorites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **21**, 255–305.
- Cameron, A. G. W. (1962). The formation of the sun and planets. *Icarus* **1**, 13–69.
- Cameron, V. & Vance, D. (2014). Heavy nickel isotope compositions in rivers and the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **128**, 195–211.
- Campbell, A. J. & Humayun, M. (2005). Compositions of group IVB iron meteorites and their parent melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 4733–4744.
- Campbell, A. J., Humayun, M. & Weisberg, M. K. (2002). Siderophile element constraints on the formation of metal in the metal-rich chondrites Bencubbin, Weatherford, and Gujba. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 647–660.
- Capo, R. C., Stewart, B. W. & Chadwick, O. A. (1998). Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma* **82**, 197–225.
- Casanova, I., Graf, T. & Marti, K. (1995). Discovery of an unmelted h-chondrite inclusion in an iron meteorite. *Science (New York, N.Y.)* **268**, 540–2.
- Chen, Y. & Brantley, S. L. (2000). Dissolution of forsteritic olivine at 65°C and 2<pH<5. *Chemical Geology* **165**, 267–281.
- Cherniak, D. J. (2001). Pb diffusion in Cr diopside, augite, and enstatite, and consideration of the dependence of cation diffusion in pyroxene on oxygen fugacity. *Chemical Geology* **177**, 381–397.
- Cherniak, D. J. & Van Orman, J. A. (2014). Tungsten diffusion in olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **129**, 1–12.
- Choi, B.-G., Ahn, I., Ziegler, K., Wasson, J. T., Young, E. D. & Rubin, A. E. (2009). Oxygen isotopic compositions and degree of alteration of CR chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* **44**, A50 (abstr.).
- Choi, B.-G., Ouyang, X. & Wasson, J. T. (1995). Classification and origin of IAB and III CD iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 593–612.
- Christophe Michel-Lévy, M., Bourot-Denise, M., Palme, H., Spettel, B. & Wänke, H. (1987). L'eucrite de Bouvante: chimie, pétrologie et minéralogie. *Bulletin de Minéralogie* **110**, 449–458.
- Christophe Michel-Lévy, M., Jérôme, D. Y., Palme, H., Spettel, B. & Wänke, H. (1980). The Bouvante eucrite. *Meteoritics* **15**, 272.
- Clayton, R. N. & Mayeda, T. K. (1977). Oxygen isotopic compositions of separated fractions of the Leoville and Renazzo carbonaceous chondrites. *Meteoritics* **12**, 199.

- Clayton, R. N. & Mayeda, T. K. (1996). Oxygen isotope studies of achondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1999–2017.
- Clayton, R. N. & Mayeda, T. K. (1999). Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2089–2104.
- Connelly, J. N., Amelin, Y., Krot, A. N. & Bizzarro, M. (2008). Chronology of the Solar System's Oldest Solids. *The Astrophysical Journal* **675**, L121–L124.
- Connelly, J. N., Bizzarro, M., Krot, A. N., Nordlund, Å., Wielandt, D. & Ivanova, M. A. (2012). The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science (New York, N.Y.)* **338**, 651–5.
- Consolmagno, G. J. & Drake, M. J. (1977). Composition and evolution of the eucrite parent body: evidence from rare earth elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 1271–1282.
- Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., Castet, S. & Loubet, M. (2002). Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology* **182**, 57–68.
- Cottrell, E., Walter, M. J. & Walker, D. (2009). Metal–silicate partitioning of tungsten at high pressure and temperature: Implications for equilibrium core formation in Earth. *Earth and Planetary Science Letters* **281**, 275–287.
- Daines, M. J. & Kohlstedt, D. L. (1993). A Laboratory Study of Melt Migration. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **342**, 43–52.
- Damour, A. (1862). Examen minéralogique d'une roche désignée sous les nom de lherzolite. *Bulletin de la Société Géologique de France* **19**, 413–416.
- Dauphas, N. (2007). Diffusion-driven kinetic isotope effect of Fe and Ni during formation of the Widmanstätten pattern. *Meteoritics & Planetary Science* **42**, 1597–1613.
- Davis, A. M., Gallino, R., Cristallo, S. & Straniero, O. (2009). Asymptotic Giant Branch Stars and their influence on the isotopic compositions of the transition elements. *Meteoritics & Planetary Science* **44**, A57.
- Delaney, J. M. & Lundeen, S. R. (1990). *The LLNL thermochemical database*. Livermore.
- Deloule, E., Albarède, F. & Sheppard, S. M. F. (1991). Hydrogen isotope heterogeneities in the mantle from ion probe analysis of amphiboles from ultramafic rocks. *Earth and Planetary Science Letters* **105**, 543–553.
- Dodson, M. H. (1973). Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **40**, 259–274.

- Emiliani, C. (1955). Pleistocene temperatures. *The Journal of Geology* **63**, 538–578.
- Eugster, O., Herzog, G. F., Marti, K. & Caffee, M. W. (2006). Irradiation Records , Cosmic-Ray Exposure Ages , and Transfer Times of Meteorites. In: Lauretta, D. S. & Mccsween Jr, H. Y. (eds) *Meteorites and the Early Solar System II*. University of Arizona Press, 829–851.
- Filges, D. & Goldenbaum, F. (2009). *Handbook of Spallation Research*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Floss, C. & Stadermann, F. (2009). Auger Nanoprobe analysis of presolar ferromagnesian silicate grains from primitive CR chondrites QUE 99177 and MET 00426. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 2415–2440.
- Foster, R. P. (1977). Solubility of scheelite in hydrothermal chloride solutions. *Chemical Geology* **20**, 27–43.
- Gaffey, M. J., Burbine, T. H. & Binzel, R. P. (1993). Asteroid spectroscopy: Progress and perspectives. *Meteoritics* **28**, 161–187.
- Galy, A., Göpel, C. & Birck, J.-L. (2012). Constraints on the Mg initial isotopic composition of the solar system from CM & CR chondrite. *2012 V.M. Goldschmidt*, 6197.
- Gamow, G. (1946). Expanding Universe and the Origin of Elements. *Physical Review* **70**, 572–573.
- Gardner, K. G., Lauretta, D. S. & Killgore, M. (2007). Petrology of ungrouped achondrites RBT 04239 and Tafassasset: a comparison to Divnoe and the brachinites. *38th Lunar and Planetary Science Conference*.
- Gardner-Vandy, K. G., Lauretta, D. S., Greenwood, R. C., McCoy, T. J., Killgore, M. & Franchi, I. a. (2012). The Tafassasset primitive achondrite: Insights into initial stages of planetary differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Elsevier Ltd **85**, 142–159.
- Ghiorso, M. S. & Sack, R. O. (1995). Chemical Mass Transfer in Magmatic Processes. IV. A Revised and Internally Consistent Thermodynamic Model for the Interpolation and Extrapolation of Liquid-Solid Equilibria in Magmatic Systems at Elevated Temperatures and Pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **192**, 197–212.
- Goldich, S. S. (1938). A Study in Rock-Weathering. *The Journal of Geology* **46**, 17–58.
- Goldstein, J. I. & Axon, H. J. (1973). The widmanstätten figure in iron meteorites. *Die Naturwissenschaften* **60**, 313–321.

- Goldstein, J. I. & Doan, A. S. (1972). The effect of phosphorus on the formation of the Widmanstätten pattern in iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **36**, 51–69.
- Goldstein, J. I., Scott, E. R. D. & Chabot, N. L. (2009). Iron meteorites: Crystallization, thermal history, parent bodies, and origin. *Chemie der Erde - Geochemistry*. Elsevier **69**, 293–325.
- Goldstein, J. I. & Short, J. M. (1967). The iron meteorites, their thermal history and parent bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **31**, 1733–1770.
- Goodwin, B. (1982). Calculated uranium solubility in groundwater: implications for nuclear fuel waste disposal. *Canadian Journal of Chemistry* **60**, 1759–1766.
- Göpel, C., Birck, J.-L. & Manhès, G. (2009). U/Pb and Cr isotope study of the Tafassasset meteorite. *72nd Annual Meteoritical Society Meeting*.
- Göpel, C., Birck, J.-L. & Zanda, B. (2011). Mn/Cr Systematics in Carbonaceous Chondrites: Mineral Isochrons Versus Stepwise Dissolution. *Mineralogical Magazine* **75**, 936.
- Göpel, C., Birck, J.-L. & Zanda, B. (2012). Mn / Cr systematics in carbonaceous chondrites : Mineral isochrons versus stepwise dissolution. *2012 V.M. Goldschmidt*.
- Grandstaff, D. E. (1978). Changes in surface area and morphology and the mechanism of forsterite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 1899–1901.
- Gulbransen, E. A., Andrew, K. F. & Brassart, F. A. (1964). Kinetics of Oxidation of Pure Tungsten, 1150°C-1615°C. *Journal of the Electrochemical Society* **111**, 103–109.
- Gulbransen, E. A. & Meier, G. H. (1979). Mechanisms of oxidation and hot corrosion of metals and alloys at temperatures of 1150 to 1450 K under flow. *10th Material Research Symposium on Characterization of High Temperature Vapors and Gases*.
- Gunnarsson, I., Arnórsson, S. & Jakobsson, S. (2005). Precipitation of poorly crystalline antigorite under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 2813–2828.
- Haack, H. & McCoy, T. J. (2003). Iron and Stony-iron Meteorites. In: Davis, A. M., Holland, H. D. & Turekian, K. K. (eds) *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 325–345.
- Haack, H. & Scott, E. R. . (1993). Chemical fractionations in Group IIIAB iron meteorites: Origin by dendritic crystallization of an asteroidal core. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3457–3472.
- Hänchen, M., Prigibbe, V., Storti, G., Seward, T. M. & Mazzotti, M. (2006). Dissolution kinetics of forsteritic olivine at 90–150°C including effects of the presence of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 4403–4416.

- Hanor, J. S. (1983). Fifty years of development of thought on the origin and evolution of subsurface sedimentary brines. In: Boardman, S. J. (ed.) *Evolution and the Earth Sciences Advances in the Past Half-century*. Dubuque: Kendall/Hunt, 99–111.
- Harju, E. R., Rubin, A. E., Ahn, I., Choi, B.-G., Ziegler, K. & Wasson, J. T. (2014). Progressive aqueous alteration of CR carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **139**, 267–292.
- Harmon, R. S. & Hoefs, J. (1995). Oxygen isotope heterogeneity of the mantle deduced from global ^{18}O systematics of basalts from different geotectonic settings. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **120**, 95–114.
- Henke, S., Gail, H.-P., Tieloff, M., Schwarz, W. H. & Kleine, T. (2012). Thermal history modelling of the H chondrite parent body. *Astronomy & Astrophysics* **545**, A135.
- Hiroi, T., Zolensky, M. E. & Pieters, C. M. (2001). The Tagish Lake meteorite: a possible sample from a D-type asteroid. *Science (New York, N.Y.)* **293**, 2234–6.
- Hirth, G. & Kohlstedt, D. L. (1995). Experimental constraints on the dynamics of the partially molten upper mantle: Deformation in the diffusion creep regime. *Journal of Geophysical Research* **100**, 1981.
- Holdren, G. R. & Berner, R. A. (1979). Mechanism of feldspar weathering—I. Experimental studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 1161–1171.
- Holness, M. B. (2005). Melt-Solid Dihedral Angles of Common Minerals in Natural Rocks. *Journal of Petrology* **47**, 791–800.
- Honda, M. & Imamura, M. (1971). Half-Life of ^{53}Mn . *Physical Review C* **4**, 1182–1188.
- Hsu, W. (2003). Rare earth element geochemistry and petrogenesis of miles (IIE) silicate inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 4807–4821.
- Humayun, M., Simon, S. B. & Grossman, L. (2007). Tungsten and hafnium distribution in calcium–aluminum inclusions (CAIs) from Allende and Efremovka. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 4609–4627.
- Ichikawa, O. & Ikeda, Y. (1995). Petrology of the Yamato-8449 CR chondrite. *Nineteenth Symposium on Antarctic Meteorites. Proceedings of the NIPR Symposium*, No. 8, 63.
- Ikeda, Y., Ebihara, M. & Prinz, M. (1997). Petrology and chemistry of the Miles IIE iron, I: description and petrology of twenty new silicate inclusions. *Antarctic Meteorites Research* **10**, 355–372.
- Ikeda, Y. & Prinz, M. (1995). Petrology of silicate inclusions in the Miles IIE iron. *Proceedings of the NIPR Symposium, N°9, held June 6-8*, 143–173.

- Irisawa, K. (2007). Development of hafnium-tungsten chronometry and its applications to meteoritic materials. Ph.D. thesis, Tokyo Institute of Technology, 130.
- Irisawa, K. & Hirata, T. (2006). Tungsten isotopic analysis on six geochemical reference materials using multiple collector-ICP-mass spectrometry coupled with a rhenium-external correction technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **21**, 1387.
- Irisawa, K., Yin, Q.-Z. & Hirata, T. (2009). Discovery of non-radiogenic tungsten isotopic anomalies in the Allende CV₃ chondrite. *Geochemical Journal* **43**, 395–402.
- Ito, M. & Ganguly, J. (2006). Diffusion kinetics of Cr in olivine and ⁵³Mn–⁵³Cr thermochronology of early solar system objects. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 799–809.
- Jacobsen, B., Yin, Q., Moynier, F., Amelin, Y., Krot, A. N., Nagashima, K., Hutcheon, I. D. & Palme, H. (2008). ²⁶Al–²⁶Mg and ²⁰⁷Pb–²⁰⁶Pb systematics of Allende CAIs: Canonical solar initial ²⁶Al/²⁷Al ratio reinstated. *Earth and Planetary Science Letters* **272**, 353–364.
- Jacobsen, B., Yin, Q.-Z., Tinker, D. & Leshner, C. E. (2006). Tungsten (W) self-diffusion and metal-silicate equilibration. *37th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, 2410.
- Jahren, A. H. & Kraft, R. A. (2008). Carbon and nitrogen stable isotopes in fast food: signatures of corn and confinement. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **105**, 17855–60.
- Javoy, M. & Pineau, F. (1991). The volatiles record of a “popping” rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14°N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. *Earth and Planetary Science Letters* **107**, 598–611.
- Jilly, C. E., Huss, G. R. & Nagashima, K. (2013). Mn-Cr dating of secondary carbonates in CR chondrites. *44th Lunar and Planetary Science Conference*, 2474.
- Johnson, C. M., Beard, B. L. & Albarède, F. (2004). *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes*. Washington, DC: American Geophysical Union., & Canadian Geophysical Union, 454.
- Jones, J. H. & Malvin, D. J. (1990). A nonmetal interaction model for the segregation of trace metals during solidification of Fe-Ni-S, Fe-Ni-P, and Fe-Ni-S-P alloys. *Metallurgical Transactions B* **21**, 697–706.
- Jouzel, J. *et al.* (1993). Extending the Vostok ice-core record of palaeoclimate to the penultimate glacial period. *Nature* **364**, 407–412.
- Jouzel, J. *et al.* (1996). Climatic interpretation of the recently extended Vostok ice records. *Climate Dynamics* **12**, 513–521.

- Jouzel, J. *et al.* (2007). Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years. *Science (New York, N.Y.)* **317**, 793–6.
- Jouzel, J., Lorius, C., Petit, J. R., Genthon, C., Barkov, N. I., Kotlyakov, V. M. & Petrov, V. M. (1987). Vostok ice core: a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years). *Nature* **329**, 403–408.
- Kanno, A. (2003). The first detection of water absorption on a D type asteroid. *Geophysical Research Letters* **30**, 1909.
- Kashiwabara, T., Takahashi, Y., Marcus, M. a., Uruga, T., Tanida, H., Terada, Y. & Usui, A. (2013). Tungsten species in natural ferromanganese oxides related to its different behavior from molybdenum in oxic ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **106**, 364–378.
- Keller, L. P. & Buseck, P. R. (1990). Matrix mineralogy of the Lancé CO₃ carbonaceous chondrite: A transmission electron microscope study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 1155–1163.
- Kleine, T., Hans, U., Irving, A. J. & Bourdon, B. (2012). Chronology of the angrite parent body and implications for core formation in protoplanets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Elsevier Ltd **84**, 186–203.
- Kleine, T., Mezger, K., Münker, C., Palme, H. & Bischoff, A. (2004). ¹⁸²Hf-¹⁸²W isotope systematics of chondrites, eucrites, and martian meteorites: Chronology of core formation and early mantle differentiation in Vesta and Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2935–2946.
- Kleine, T., Mezger, K., Palme, H., Scherer, E. & Münker, C. (2005a). Early core formation in asteroids and late accretion of chondrite parent bodies: Evidence from ¹⁸²Hf-¹⁸²W in CAIs, metal-rich chondrites, and iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 5805–5818.
- Kleine, T., Mezger, K., Palme, H., Scherer, E. & Münker, C. (2005b). The W isotope composition of eucrite metals: constraints on the timing and cause of the thermal metamorphism of basaltic eucrites. *Earth and Planetary Science Letters* **231**, 41–52.
- Kleine, T., Münker, C., Mezger, K. & Palme, H. (2002). Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry. *Nature* **418**, 952–5.
- Kleine, T., Touboul, M., Bourdon, B., Nimmo, F., Mezger, K., Palme, H., Jacobsen, S. B., Yin, Q.-Z. & Halliday, A. N. (2009). Hf-W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Elsevier Ltd **73**, 5150–5188.
- Kleine, T., Touboul, M., Van Orman, J. A., Bourdon, B., Maden, C., Mezger, K. & Halliday, A. N. (2008). Hf-W thermochronometry: Closure temperature and

- constraints on the accretion and cooling history of the H chondrite parent body. *Earth and Planetary Science Letters* **270**, 106–118.
- Knauss, K. G., Nguyen, S. N. & Weed, H. C. (1993). Diopside dissolution kinetics as a function of pH, CO₂, temperature, and time. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 285–294.
- Kracher, A. (1982). Crystallization of a S-saturated Fe,Ni-melt, and the origin of iron meteorite groups IAB and IIICD. *Geophysical Research Letters* **9**, 412–415.
- Kracher, A. (1985). The evolution of partially differentiated planetesimals: Evidence from iron meteorite groups IAB and IIICD. *Journal of Geophysical Research* **90**, C689.
- Krot, A. N., Meibom, A., Weisberg, M. K. & Keil, K. (2002). The CR chondrite clan: Implications for early solar system processes. *Meteoritics & Planetary Science* **37**, 1451–1490.
- Krot, A. N., Petaev, M. I., Scott, E. R. D., Choi, B.-G., Zolensky, M. E. & Keil, K. (1998a). Progressive alteration in CV₃ chondrites: More evidence for asteroidal alteration. *Meteoritics & Planetary Science* **33**, 1065–1085.
- Krot, A. N., Petaev, M. I., Zolensky, M. E., Keil, K., Scott, E. R. D. & Nakamura, K. (1998b). Secondary calcium-iron-rich minerals in the Bali-like and Allende-like oxidized CV₃ chondrites and Allende dark inclusions. *Meteoritics & Planetary Science* **33**, 623–645.
- Kruijer, T. S., Fischer-Gödde, M., Kleine, T., Sprung, P., Leya, I. & Wieler, R. (2013). Neutron capture on Pt isotopes in iron meteorites and the Hf-W chronology of core formation in planetesimals. *Earth and Planetary Science Letters* **361**, 162–172.
- Kruijer, T. S., Sprung, P., Kleine, T., Leya, I., Burkhardt, C. & Wieler, R. (2012). Hf-W chronometry of core formation in planetesimals inferred from weakly irradiated iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Elsevier Ltd **99**, 287–304.
- Laidler, K. J. & King, M. C. (1983). Development of transition-state theory. *The Journal of Physical Chemistry* **87**, 2657–2664.
- Lasaga, A. & Blum, A. (1988). Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. *Nature* **331**, 431–433.
- Lasaga, A. C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research* **89**, 4009.
- LaTourrette, T. & Wasserburg, G. J. (1998). Mg diffusion in anorthite: implications for the formation of early solar system planetesimals. *Earth and Planetary Science Letters* **158**, 91–108.

- Lee, D.-C. (2005). Protracted core formation in asteroids: Evidence from high precision W isotopic data. *Earth and Planetary Science Letters* **237**, 21–32.
- Lee, D.-C. & Halliday, A. N. (1995). Hafnium–tungsten chronometry and the timing of terrestrial core formation. *Nature* **378**, 771–774.
- Lee, D.-C. & Halliday, A. N. (1996). Hf-W Isotopic Evidence for Rapid Accretion and Differentiation in the Early Solar System. *Science* **274**, 1876–1879.
- Lee, D.-C., Halliday, A. N., Singletary, S. J. & Grove, T. L. (2009). ^{182}Hf – ^{182}W chronometry and early differentiation of the ureilite parent body. *Earth and Planetary Science Letters*. Elsevier B.V. **288**, 611–618.
- Lee, M. R., Hutchison, R. & Graham, A. L. (1996). Aqueous alteration in the matrix of the Vigarano (CV3) carbonaceous chondrite. *Meteoritics & Planetary Science* **31**, 477–483.
- Leitner, J., Vollmer, C., Hoppe, P. & Zipfel, J. (2012). Characterization of presolar material in the CR chondrite Northwest Africa 852. *The Astrophysical Journal* **745**, 38.
- Leya, I. (2011). Cosmogenic effects on $^7\text{Li}/^6\text{Li}$, $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$, and $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ in CAIs from carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Elsevier Ltd **75**, 1507–1518.
- Leya, I., Lange, H., Neumann, S., Wieler, R. & Michel, R. (2000a). The production of cosmogenic nuclides in stony meteoroids by galactic cosmic-ray particles. *Meteoritics & Planetary Science* **35**, 259–286.
- Leya, I., Wieler, R. & Halliday, A. N. (2000b). Cosmic-ray production of tungsten isotopes in lunar samples and meteorites and its implications for Hf–W cosmochemistry. *Earth and Planetary Science Letters* **175**, 1–12.
- Leya, I., Wieler, R. & Halliday, A. N. (2003). The influence of cosmic-ray production on extinct nuclide systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 529–541.
- Li, J. & Agee, C. . (2001). The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition on partitioning of nickel and cobalt between liquid Fe–Ni–S alloy and liquid silicate: implications for the earth’s core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 1821–1832.
- Luce, R. W., Bartlett, R. W. & Parks, G. A. (1972). Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **36**, 35–50.
- Luck, J.-M., Othman, D. Ben & Albarède, F. (2005). Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: Early solar nebula reservoirs and parent-body processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 5351–5363.

- Ludwig, K. R. (2012). Isoplot, A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center Special Pu.*
- Macdonald, G. A. & Katsura, T. (1964). Chemical Composition of Hawaiian Lavas. *Journal of Petrology* **5**, 82–133.
- Mansour, C., Berger, G., Fédoroff, M., Lefèvre, G., Pages, A., Pavageau, E. M., Catalette, H. & Zanna, S. (2010). Influence of temperature and reducing conditions on the sorption of sulfate on magnetite. *Journal of colloid and interface science* **352**, 476–82.
- Maréchal, C. N., Télouk, P. & Albarède, F. (1999). Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* **156**, 251–273.
- Markowski, A., Leya, I., Quitté, G., Ammon, K., Halliday, A. N. & Wieler, R. (2006a). Correlated helium-3 and tungsten isotopes in iron meteorites: Quantitative cosmogenic corrections and planetesimal formation times. *Earth and Planetary Science Letters* **250**, 104–115.
- Markowski, A., Quitté, G., Halliday, A. & Kleine, T. (2006b). Tungsten isotopic compositions of iron meteorites: Chronological constraints vs. cosmogenic effects. *Earth and Planetary Science Letters* **242**, 1–15.
- Markowski, A., Quitté, G., Kleine, T., Halliday, A., Bizzarro, M. & Irving, A. (2007). Hafnium–tungsten chronometry of angrites and the earliest evolution of planetary objects. *Earth and Planetary Science Letters* **262**, 214–229.
- Maroto-Valer, M. M., Kuchta, M. E., Zhang, Y. & Andrésén, J. M. (2003). Integrated carbonation: a novel concept to develop a CO₂ sequestration module for power plants. In: Gale, J. & Kaya, Y. (eds) *Greenhous Gas Technologies - Volume II*. Elsevier Science, 1729–1732.
- Marty, B. & Dauphas, N. (2003). The nitrogen record of crust–mantle interaction and mantle convection from Archean to Present. *Earth and Planetary Science Letters* **206**, 397–410.
- Masarik, J. (1997). Contribution of neutron-capture reactions to observed tungsten isotopic ratios. *Earth and Planetary Science Letters* **152**, 181–185.
- Masarik, J. & Reedy, R. C. (1994). Rates for neutron-capture reactions on tungsten isotopes in iron meteorites. *Meteoritics* **29**, 497–498.
- Mattey, D., Lowry, D. & Macpherson, C. (1994). Oxygen isotope composition of mantle peridotite. *Earth and Planetary Science Letters* **128**, 231–241.

- Mayer, S. W. & Tompkins, E. R. (1947). Ion Exchange as a Separations Method. IV. A Theoretical Analysis of the Column Separations Process 1. *Journal of the American Chemical Society* **69**, 2866–2874.
- Mazzali, P. a *et al.* (2008). The metamorphosis of supernova SN 2008D/XRF 080109: a link between supernovae and GRBs/hypernovae. *Science (New York, N.Y.)* **321**, 1185–8.
- McConnaughey, T. & McRoy, C. P. (1979). Food-Web structure and the fractionation of Carbon isotopes in the bering sea. *Marine Biology* **53**, 257–262.
- McCoy, T. J. (1995). Silicate-bearing IIE irons: early mixing and differentiation in a core–mantle environment and shock resetting of ages. *Meteoritics* **30**, 542–543.
- McCoy, T. J., Keil, K., Scott, E. R. . & Haack, H. (1993). Genesis of the IIICD iron meteorites: Evidence from silicate-bearing inclusions. *Meteoritics* **28**, 552–560.
- Mcsween, H. Y. (1977). Petrographic variations among carbonaceous chondrites of the Vigarano type. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 1777–1790.
- Mittlefehldt, D. W., Mccoy, T. J., Goodrich, C. A. & Kracher, A. (1999). Non-chondritic meteorites from asteroidal bodies. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **36**, 114–143.
- Monnereau, M., Toplis, M. J., Baratoux, D. & Guignard, J. (2013). Thermal history of the H-chondrite parent body: Implications for metamorphic grade and accretionary time-scales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **119**, 302–321.
- Mullane, E., Russell, S. S. & Gounelle, M. (2005). Fractionation of iron isotopes during magmatic processes on the IIIAB parent body. *68th Annual Meteoritical Society Meeting*, 5133.
- Nagashima, K., Krot, A. N. & Chaussidon, M. (2007). Aluminum-magnesium isotope systematics of chondrules from CR chondrites. *Meteoritics & Planetary Science Suppl.* **42**, #5291.
- Nagashima, K., Krot, A. N. & Huss, G. R. (2008). ²⁶Al in Chondrules from CR Carbonaceous Chondrites. *Lunar and Planetary Science XXXIX*. League City, Texas, #1391.
- Nagashima, K., Krot, A. N. & Yurimoto, H. (2004). Stardust silicates from primitive meteorites. *Nature* **428**, 921–4.
- Naumov, G. B., Ryzenko, B. N. & Khodakovsky, I. L. (1974). Handbook of thermodynamic data. *U.S. Geological Survey, Water-ressources investigations Report*, 74-001.

- Nehru, C., Boesenberg, J., Ebel, D. S. & Weisberg, M. K. (2010). The Tafassasset primitive achondrite, its origin and relationship to chondrites. *73rd Annual Meteoritical Society Meeting*.
- Nehru, C. E., Prinz, M., Delaney, J. S., Dreibus, G., Palme, H., Spettel, B. & Wänke, H. (1983). Brachina: A new type of meteorite, not a chassignite. *Journal of Geophysical Research* **88**, B237.
- Nehru, C. E., Weisberg, M. K., Boesenberg, J. S. & Kilgore, M. (2003). Tafassasset: A metal-rich primitive achondrite with affinities to brachinites. *34th Annual Lunar and Planetary Science Conference*.
- Newsom, H. E. & Drake, M. J. (1979). Metal depletion in the eucrites: evidence for a core or for a heterogeneous mantle in the eucrite parent body. *Lunar and Planetary Science X*, 910–912.
- Newsom, H. E., Sims, K. W. W., Noll, P. D., Jaeger, W. L., Maehr, S. A. & Beserra, T. B. (1996). The depletion of tungsten in the bulk silicate earth: Constraints on core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1155–1169.
- Oelkers, E. H. & Schott, J. (2001). An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 1219–1231.
- Oelkers, E. H. & Schott, J. (2009). *Thermodynamics and kinetics of water-rock interaction*. Chantilly: Mineralogical Society of America, 569.
- Olsen, E. *et al.* (1994). Watson: A new link in the HE iron chain. *Meteoritics* **29**, 200–213.
- Palme, H. & Beer, H. (1993). The composition of chondritic meteorites. In: Voigt, H. (ed.) *Landolt-Börnstein Group VI, Astronomy and Astrophysics, Vol. 3a, Instruments; Methods; Solar System*. Springer, 198–221.
- Palme, H. & Rammensee, W. (1981). Tungsten and some other siderophile elements in meteoritic and terrestrial basalts. *Lunar and Planetary Science XII*, 796–798.
- Paniello, R. C., Day, J. M. D. & Moynier, F. (2012). Zinc isotopic evidence for the origin of the Moon. *Nature* **490**, 376–9.
- Parkhurst, D. L. & Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey, Water-resources investigations Report*, 99-4259, 312.
- Parkhurst, D. L. & Appelo, C. A. J. (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-

- dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey Techniques and Methods*, book 6, chap A43, 497 p.
- Patterson, C. (1956). Age of meteorites and the earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **10**, 230–237.
- Patzner, A., Schultz, L. & Franke, L. (2003). New noble gas data of primitive and differentiated achondrites including Northwest Africa 011 and Tafassasset. *Meteoritics & Planetary Science* **38**, 1485–1497.
- Pieters, C. M. & McFadden, L. A. (1994). Meteorite and Asteroid Reflectance Spectroscopy: Clues to Early Solar System Processes. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **22**, 457–497.
- Pisani, M. (1864). Etude Chimique de l'Aérolithe d'Orgueil. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **59**, 132–135.
- Poitrasson, F., Levasseur, S. & Teutsch, N. (2005). Significance of iron isotope mineral fractionation in pallasites and iron meteorites for the core–mantle differentiation of terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters* **234**, 151–164.
- Pokrovsky, O. S. & Schott, J. (2000). Forsterite surface composition in aqueous solutions: a combined potentiometric, electrokinetic, and spectroscopic approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 3299–3312.
- Polya, D. A. (1990). Pressure-dependence of wolframite solubility for hydrothermal vein formation. *Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy: Section B - Applied Earth Science* **99**, B120–B124.
- Prinz, M., Nehru, C. E. & Delaney, J. S. (1982). Sombrete: an iron with highly fractionated amphibole-bearing Na–P silicate inclusions. *Lunar and Planetary Science XIII*, 634–635.
- Qin, L., Dauphas, N., Janney, P. E. & Wadhwa, M. (2007). Analytical developments for high-precision measurements of W isotopes in iron meteorites. *Analytical chemistry* **79**, 3148–54.
- Qin, L., Dauphas, N., Wadhwa, M., Markowski, A., Gallino, R., Janney, P. E. & Bouman, C. (2008a). Tungsten Nuclear Anomalies in Planetary Cores. *The Astrophysical Journal* **674**, 1234–1241.
- Qin, L., Dauphas, N., Wadhwa, M., Masarik, J. & Janney, P. E. (2008b). Rapid accretion and differentiation of iron meteorite parent bodies inferred from ^{182}Hf – ^{182}W chronometry and thermal modeling. *Earth and Planetary Science Letters* **273**, 94–104.
- Qin, L., Nittler, L. R., Alexander, C. M. O., Wang, J., Stadermann, F. J. & Carlson, R. W. (2011). Extreme ^{54}Cr -rich nano-oxides in the CI chondrite Orgueil – Implication

- for a late supernova injection into the solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 629–644.
- Quade, J., Cerling, T. E. & Bowman, J. R. (1989). Development of Asian monsoon revealed by marked ecological shift during the latest Miocene in northern Pakistan. *Nature* **342**, 163–166.
- Quitté, G. & Birck, J.-L. (2004). Tungsten isotopes in eucrites revisited and the initial $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ of the solar system based on iron meteorite data. *Earth and Planetary Science Letters* **219**, 201–207.
- Quitté, G., Birck, J.-L. & Allègre, C. J. (2000). ^{182}Hf – ^{182}W systematics in eucrites: the puzzle of iron segregation in the early solar system. *Earth and Planetary Science Letters* **184**, 83–94.
- Quitté, G., Birck, J.-L. & Allègre, C. J. (2005). Stony-iron meteorites: History of the metal phase according to tungsten isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 1321–1332.
- Quitté, G., Birck, J.-L., Capmas, F. & Allègre, C. J. (2002). High Precision Hf-W Isotopic Measurements in Meteoritic Material Using Negative Thermal Ionisation Mass Spectrometry (NTIMS). *Geostandards and Geoanalytical Research* **26**, 149–160.
- Quitté, G., Halliday, A. N., Markowski, A., Bourdon, B., Meyer, B. S., Zanda, B., Latkoczy, C. & Guenther, D. (2006). Ni Isotopes in the Early Solar System: an Overview. *American Geophysical Union, Fall Meeting*, abstract #V21A-0548.
- Quitté, G., Télouk, P. & Albarède, F. (2010). ^{182}Hf – ^{182}W systematics in CR2 chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* **45**, A167.
- Rammensee, W. & Wänke, H. (1977). On the partition coefficient of tungsten between metal and silicate and its bearing on the origin of the moon. *Proceeding of the 8th Lunar Conference*, 399–409.
- Rasmussen, K. L. (1989). Cooling rates and parent bodies of iron meteorites from group IIIICD, IAB, and IVB. *Physica Scripta* **39**, 410–416.
- Riciputi, L. R., McSween, H. Y., Johnson, C. A. & Prinz, M. (1994). Minor and trace element concentrations in carbonates of carbonaceous chondrites, and implications for the compositions of coexisting fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 1343–1351.
- Riley, G. N. & Kohlstedt, D. L. (1991). Kinetics of melt migration in upper mantle-type rocks. *Earth and Planetary Science Letters* **105**, 500–521.
- Robie, R. A., Hemingway, B. S. & Fisher, J. R. (1978). *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures - U.S. Geological Survey Bulletin 1452.* , 456.

- Rosman, K. J. R. & Taylor, P. D. P. (1998). Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **70**, 217–235.
- Rosso, J. & Rimstidt, J. (2000). A high resolution study of forsterite dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 797–811.
- Rouxel, O., Dobbek, N., Ludden, J. & Fouquet, Y. (2003). Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. *Chemical Geology* **202**, 155–182.
- Rugel, G. *et al.* (2009). New Measurement of the ^{60}Fe Half-Life. *Physical Review Letters* **103**, 072502.
- Russel, S. S., Zolensky, M. E., Righter, K., Folco, L., Jones, R., Connolly, H. C., Grady, M. M. & Grossman, J. N. (2005). The Meteoritical Bulletin, No. 89, 2005 September. *Meteoritics & Planetary Science* **40**, A201–A263.
- Russell, S. S., Zipfel, J., Grossman, J. N. & Grady, M. M. (2002). The Meteoritical Bulletin, No. 86, 2002 July. *Meteoritics & Planetary Science* **37**, A157–A184.
- Russell, W. A., Papanastassiou, D. A. & Tombrello, T. A. (1978). Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 1075–1090.
- Ruzicka, A. (2014). Silicate-bearing iron meteorites and their implications for the evolution of asteroidal parent bodies. *Chemie der Erde - Geochemistry* **74**, 3–48.
- Ruzicka, A., Fowler, G. W., Snyder, G. A., Prinz, M., Papike, J. J. & Taylor, L. A. (1999). Petrogenesis of silicate inclusions in the Weekeroo Station IIE iron meteorite: differentiation, remelting, and dynamic mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2123–2143.
- Ruzicka, A. & Hutson, M. (2010). Comparative petrology of silicates in the Udei Station (IAB) and Miles (IIE) iron meteorites: Implications for the origin of silicate-bearing irons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 394–433.
- Sabourin, J. L. & Yetter, R. A. (2009). Kinetic Mechanisms of High Temperature Tungsten Oxidation: Experimental Evaluation with Modeling. *Joint Propulsion Conference & Exhibit*, 1–15.
- Sakai, H., Marais, D. J. D., Ueda, A. & Moore, J. G. (1984). Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen and sulfur in ocean-floor basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2433–2441.
- Schauble, E. A. (2008). Mass-dependent and independent fractionation of Mo and Re. *American Geophysical Union, Fall Meeting*, abstract #V43G–2212.
- Scherer, E., Münker, C. & Mezger, K. (2001). Calibration of the Lutetium-Hafnium Clock. *Science* **293**, 683–687.

- Scherstén, A., Elliott, T., Hawkesworth, C., Russell, S. & Masarik, J. (2006). Hf–W evidence for rapid differentiation of iron meteorite parent bodies. *Earth and Planetary Science Letters* **241**, 530–542.
- Schoenberg, R., Kamber, B. S., Collerson, K. D. & Moorbath, S. (2002). Tungsten isotope evidence from approximately 3.8-Gyr metamorphosed sediments for early meteorite bombardment of the Earth. *Nature* **418**, 403–5.
- Schott, J. & Berner, R. a. (1983). X-ray photoelectron studies of the mechanism of iron silicate dissolution during weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 2233–2240.
- Schott, J., Berner, R. A. & Sjöberg, E. L. (1981). Mechanism of pyroxene and amphibole weathering—I. Experimental studies of iron-free minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 2123–2135.
- Schott, J., Pokrovsky, O. S., Spalla, O., Devreux, F., Gloter, A. & Mielczarski, J. A. (2012). Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: The example of wollastonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **98**, 259–281.
- Schrader, D. L., Connolly, H. C. & Lauretta, D. S. (2008). Opaque phases in type-II chondrules from CR2 chondrites: Implications for CR parent body formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Elsevier Ltd **72**, 6124–6140.
- Schrader, D. L., Connolly, H. C., Lauretta, D. S., Nagashima, K., Huss, G. R., Davidson, J. & Domanik, K. J. (2013). The formation and alteration of the Renazzo-like carbonaceous chondrites II: Linking O-isotope composition and oxidation state of chondrule olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **101**, 302–327.
- Schrader, D. L., Franchi, I. a., Connolly, H. C., Greenwood, R. C., Lauretta, D. S. & Gibson, J. M. (2011). The formation and alteration of the Renazzo-like carbonaceous chondrites I: Implications of bulk-oxygen isotopic composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Elsevier Ltd **75**, 308–325.
- Schulz, T., Münker, C., Mezger, K. & Palme, H. (2010). Hf–W chronometry of primitive achondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 1706–1718.
- Schulz, T., Münker, C. & Peters, S. T. M. (2013). p-Process ^{180}W anomalies in iron meteorites: Nucleosynthetic versus non-nucleosynthetic origins. *Earth and Planetary Science Letters* **362**, 246–257.
- Scott, E. R. . & Wasson, J. T. (1976). Chemical classification of iron meteorites—VIII. Groups IC, IIE, IIIF and 97 other irons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**, 103–115.
- Scott, E. R. D. (1972). Chemical fractionation in iron meteorites and its interpretation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **36**, 1205–1236.

- Scott, E. R. D. & Krot, A. N. (2006). Chondritic meteorites and the high-temperature nebular origins of their components. In: Krot, A. N., Scott, E. R. D. & Reipurth, B. (eds) *Chondrites and the Protoplanetary Disk. ASP Conference Series*. San Francisco: Astronomical Society of the Pacific, 15–53.
- Scott, E. R. D. & Wasson, J. T. (1975). Classification and properties of iron meteorites. *Reviews of Geophysics* **13**, 527.
- Shackleton, N. J. & Opdyke, N. D. (1973). Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of Equatorial Pacific core V28-238: Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 105 year and 106 year scale. *Quaternary Research* **3**, 39–55.
- Shand, P., Darbyshire, D. P. F., Love, A. J. & Edmunds, W. M. (2009). Sr isotopes in natural waters: Applications to source characterisation and water–rock interaction in contrasting landscapes. *Applied Geochemistry* **24**, 574–586.
- Sharma, S., Sack, A., Adams, J. P., Vesper, D. J., Capo, R. C., Hartsock, A. & Edenborn, H. M. (2013). Isotopic evidence of enhanced carbonate dissolution at a coal mine drainage site in Allegheny County, Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry* **29**, 32–42.
- Shearer, C. K. & Richter, K. (2003). Behavior of tungsten and hafnium in silicates: A crystal chemical basis for understanding the early evolution of the terrestrial planets. *Geophysical Research Letters* **30**, 1007.
- Shimizu, H. & Masuda, A. (1986). REE patterns of eucrites and their genetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 2453–2460.
- Siegel, D. I. & Pfannkuch, H. O. (1984). Silicate mineral dissolution at pH 4 and near standard temperature and pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 197–201.
- Siever, R. & Woodford, N. (1979). Dissolution kinetics and the weathering of mafic minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 717–724.
- Soto, D. X., Wassenaar, L. I. & Hobson, K. A. (2013). Stable hydrogen and oxygen isotopes in aquatic food webs are tracers of diet and provenance. *Functional Ecology* **27**, 535–543.
- Stanev, T. (2010). *High Energy Cosmic Rays*. Berlin, Heidelberg: Springer, 333.
- Takeda, H., Hsu, W. & Huss, G. R. (2003). Mineralogy of silicate inclusions of the Colomera IIE iron and crystallization of Cr-diopside and alkali feldspar from a partial melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 2269–2287.
- Takeno, N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams - Intercomparison of thermodynamic databases. *Proceedings of the international symposium NUCEF 2005*, 285.

- Tertre, E., Berger, G., Castet, S., Loubet, M. & Giffaut, E. (2005). Experimental sorption of Ni^{2+} , Cs^{+} and Ln^{3+} onto a montmorillonite up to 150°C . *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 4937–4948.
- Thomas, R. (2001). A Beginner's Guide to ICP-MS - Part III: The Plasma Source. *Spectroscopy* **16**, 26–30.
- Tipper, E. T., Galy, A. & Bickle, M. J. (2008). Calcium and magnesium isotope systematics in rivers draining the Himalaya-Tibetan-Plateau region: Lithological or fractionation control? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 1057–1075.
- Tomeoka, K. & Buseck, P. R. (1988). Matrix mineralogy of the Orgueil CI carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1627–1640.
- Touboul, M., Kleine, T., Bourdon, B., Van Orman, J. A., Maden, C. & Zipfel, J. (2009). Hf–W thermochronometry: II. Accretion and thermal history of the acapulcoite–lodranite parent body. *Earth and Planetary Science Letters*. Elsevier B.V. **284**, 168–178.
- Treiman, A. H. (1997). The parent magmas of the cumulate eucrites: A mass balance approach. *Meteoritics & Planetary Science* **32**, 217–230.
- Trinquier, A. (2005). La cosmochimie des isotopes du Cr. , 180.
- Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 562.
- Usselman, T. (1975). Experimental approach to the state of the core: part I. the liquidus relations of the Fe-rich portion of the Fe-Ni-S system from 30 to 100 kb. *American Journal of Science* **275**, 278–290.
- Usui, T., Jones, J. & Mittlefehldt, D. (2010). Low-degree partial melting experiments of CR and H chondrite compositions: implications for asteroidal magmatism recorded in GRA 06128 and GRA 06129. *41st Lunar and Planetary Science Conference*.
- Van Orman, J. A., Kleine, T. & Bourdon, B. (2008). Closure temperature of the ^{182}Hf – ^{182}W system in chondrites, a model. *39th Lunar and Planetary Science Conference*.
- Vance, D., Archer, C., Bermin, J., Perkins, J., Statham, P. J., Lohan, M. C., Ellwood, M. J. & Mills, R. A. (2008). The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. *Earth and Planetary Science Letters* **274**, 204–213.
- Velbel, M. A. (2009). Dissolution of olivine during natural weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 6098–6113.

- Verma, S. (1992). Seawater alteration effects on REE, K, Rb, Cs, Sr, U, Th, Pb and Sr-Nd-Pb isotope systematics of Mid-Ocean Ridge Basalt. *Geochemical Journal* **26**, 159–177.
- Vilas, F. (1993). Ferric Iron in Primitive Asteroids: A 0.43- μ m Absorption Feature. *Icarus* **102**, 225–231.
- Vilas, F. (1994). Iron Alteration Minerals in the Visible and Near-Infrared Spectra of Low-Albedo Asteroids. *Icarus* **109**, 274–283.
- Vilas, F. & Gaffey, M. J. (1989). Phyllosilicate absorption features in main-belt and outer-belt asteroid reflectance spectra. *Science (New York, N.Y.)* **246**, 790–2.
- Vockenhuber, C. *et al.* (2004). New Half-Life Measurement of Hf182: Improved Chronometer for the Early Solar System. *Physical Review Letters* **93**, 172501.
- Völkening, J., Köppe, M. & Heumann, K. G. (1991). Tungsten isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **107**, 361–368.
- Voshage, H. & Feldmann, H. (1979). Investigations on cosmic-ray-produced nuclides in iron meteorites, 3. Exposure ages, meteoroid sizes and sample depths determined by mass spectrometric analyses of potassium and rare gases. *Earth and Planetary Science Letters* **45**, 293–308.
- Walter, M. J. & Thibault, Y. (1995). Partitioning of Tungsten and Molybdenum Between Metallic Liquid and Silicate Melt. *Science* **270**, 1186–1189.
- Wasserburg, G. J., Sanz, H. G. & Bence, A. E. (1968). Potassium-feldspar phenocrysts in the surface of colomera, and iron meteorite. *Science (New York, N.Y.)* **161**, 684–7.
- Wasson, J. . & Kallemeyn, G. . (2002). The IAB iron-meteorite complex: A group, five subgroups, numerous grouplets, closely related, mainly formed by crystal segregation in rapidly cooling melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 2445–2473.
- Wasson, J. T. & Jianmin, W. (1986). A nonmagmatic origin of group-IIE iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 725–732.
- Wasson, J. T. & Kallemeyn, G. W. (1988). Compositions of Chondrites. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **325**, 535–544.
- Wasson, J. T., Matsunami, Y. & Rubin, A. E. (2006). Silica and pyroxene in IVA irons; possible formation of the IVA magma by impact melting and reduction of L-LL-chondrite materials followed by crystallization and cooling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 3149–3172.

- Wasson, J. T. & Richardson, J. W. (2001). Fractionation trends among IVA iron meteorites: contrasts with IIIAB trends. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 951–970.
- Wasson, J. T., Willis, J., Wai, A. & Kracher, A. (1980). Origin of iron meteorite groups IAB and IIICD. *Zeitschrift für Naturforschung* **35a**, 781–795.
- Weisberg, M. K., McCoy, T. J. & Krot, A. N. (2006). Systematics and Evaluation of Meteorite Classification. In: Lauretta, D. S. & McSween Jr, H. Y. (eds) *Meteorites and the Early Solar System II*. University of Arizona Press, 19–52.
- Weisberg, M. K., Prinz, M. & Clayton, R. N. (1997). CV₃ chondrites: three subgroup, not two. *60th Annual Meteoritical Society Meeting*, 5156.
- Weisberg, M. K., Prinz, M., Clayton, R. N. & Mayeda, T. K. (1993). The CR (Renazzo-type) carbonaceous chondrite group and its implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 1567–1586.
- Wittig, N., Humayun, M., Brandon, A. D., Huang, S. & Leya, I. (2013). Coupled W–Os–Pt isotope systematics in IVB iron meteorites: In situ neutron dosimetry for W isotope chronology. *Earth and Planetary Science Letters*. Elsevier **361**, 152–161.
- Wlotzka, F. & Jarosewich, E. (1977). Mineralogical and chemical compositions of silicate inclusions in the El Taco, Campo del Cielo, iron meteorite. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences* **19**, 104–125.
- Wogelius, R. A. & Walther, J. V (1991). Olivine dissolution at 25°C: Effects of pH, CO₂, and organic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 943–954.
- Wogelius, R. A. & Walther, J. V. (1992). Olivine dissolution kinetics at near-surface conditions. *Chemical Geology* **97**, 101–112.
- Wood, J. A. (1964). The cooling rates and parent planets of several iron meteorites. *Icarus* **3**, 429–459.
- Yin, Q., Jacobsen, S. B., Yamashita, K., Blichert-Toft, J., Télouk, P. & Albarède, F. (2002). A short timescale for terrestrial planet formation from Hf–W chronometry of meteorites. *Nature* **418**, 949–52.
- Yoshino, T., Walter, M. J. & Katsura, T. (2003). Core formation in planetesimals triggered by permeable flow. *Nature* **422**, 154–7.
- Yoshino, T., Walter, M. J. & Katsura, T. (2004). Connectivity of molten Fe alloy in peridotite based on in situ electrical conductivity measurements: implications for core formation in terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters* **222**, 625–643.

- Young, E. D. & Russell, S. S. (1998). Oxygen Reservoirs in the Early Solar Nebula Inferred from an Allende CAI. *Science* **282**, 452–455.
- Yugami, K., Takeda, H., Kojima, H. & Miyamoto, M. (1997). Modal abundances of primitive achondrites and the endmember mineral assemblage of the differentiation trend. *Antarctic Meteorites XXII*, 220–222.
- Závodská, L., Kosorínová, E., Ščerbáková, L. & Lesný, J. (2008). Environmental chemistry of uranium. *Hungarian Electronic Journal of Science HU ISSN* **14**, 1–19.
- Zinner, E., Nittler, L. R., Hoppe, P., Gallino, R., Straniero, O. & Alexander, C. M. O. 'D. (2005). Oxygen, magnesium and chromium isotopic ratios of presolar spinel grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 4149–4165.
- Zipfel, J., Palme, H., Spettel, B. & Schönbeck, T. (2002). Bulk composition of Tafassasset - Evidence for incipient melting. *65th Annual Meeting of the Meteoritical Society*.
- Zolensky, M., Barrett, R. & Browning, L. (1993). Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3123–3148.
- Zolensky, M. E., Ohsumi, K., Mikouchi, T., Hagiya, K. & Le, L. (2008). Crystallinity of Fe-Ni sulfides in Carbonaceous Chondrites. *Lunar and Planetary Science XXXIX* 1676.

Annexes

ANNEXES

“Le retour fait aimer l'adieu.”
Alfred de Musset

Annexes

Annexe 1 – Script PHREEQC pour la dissolution d'olivine et pyroxène (pôles purs ferreux et magnésiens).

```

TITLE Préparation de la solution de lixiviation

SOLUTION 1      # En-tête du bloc (keyword)
temp 20         # température de départ : 20°C
-water 0.05     # eau pure : 0,05L
units mol/kgw   # les unités de concentrations sont des moles
                # par kg d'eau
Si 1e-13        # Les concentrations sont initialisée à 10^-13
K 1e-13         # mol/L
Al 1e-13
Na 1e-13
Mg 1e-13
Mn 1e-13
Ca 1e-13
Fe 1e-13
Ti 1e-13
C 1e-13

# A la suite de ce bloc, une liste des PHASES solides qui seront
# utilisées ensuite peut être ajoutée.

PHASES 1
Diopside
CaMgSi2O6 +4.0000 H+ = + 1.0000 Ca++ + 1.0000 Mg++ + 2.0000 H2O
          + 2.0000 SiO2
log_k      20.9643
-delta_H -133.775    kJ/mol      # Calculated enthalpy of reaction
          Diopside
# Enthalpy of formation: -765.378 kcal/mol
-analytic 7.1240e+001 1.5514e-002 8.1437e+003 -3.0672e+001
          -5.6880e+005
#      -Range: 0-300

Hedenbergite
CaFe(SiO3)2 +4.0000 H+ = + 1.0000 Ca++ + 1.0000 Fe++
          + 2.0000 H2O + 2.0000 SiO2
log_k      19.6060
-delta_H -124.507    kJ/mol      # Calculated enthalpy of reaction
          Hedenbergite
# Enthalpy of formation: -678.276 kcal/mol
-analytic -1.9473e+001 1.5288e-003 1.2910e+004 2.1729e+000
          -9.0058e+005
#      -Range: 0-300

Forsterite
Mg2SiO4 +4.0000 H+ = + 1.0000 SiO2 + 2.0000 H2O + 2.0000 Mg++
log_k      27.8626
-delta_H -205.614    kJ/mol      # Calculated enthalpy of
          reaction      Forsterite
# Enthalpy of formation: -520 kcal/mol
-analytic -7.6195e+001 -1.4013e-002 1.4763e+004 2.5090e+001
          -3.0379e+005
#      -Range: 0-300

Fayalite
Fe2SiO4 +4.0000 H+ = + 1.0000 SiO2 + 2.0000 Fe++ + 2.0000 H2O
log_k      19.1113
-delta_H -152.256    kJ/mol      # Calculated enthalpy of reaction

```

Annexes

```

Fayalite
# Enthalpy of formation: -354.119 kcal/mol
-analytic 1.3853e+001 -3.5501e-003 7.1496e+003 -6.8710e+000
- 6.3310e+004
# -Range: 0-300

REACTION 1      # Keyword qui initialise la réaction
                # irréversible à effectuer
HCl 1           # On ajoute de l'HCl seul, donc la
                # stoechiométrie relative (par rapport
                # aux autres réactifs) est 1
4e-6 moles in 1 steps # On en ajoute 4.10^-6 moles en 1 fois

EQUILIBRIUM_PHASES # Les espèces qui sont à l'équilibre avec
                  # la solution
O2(g) -4.5       # 10^-4,5 bar de dioxygène (32ppm)
SAVE solution 1  # Pour pouvoir la réutiliser

End              # Finit le script commencé au TITLE

#NOTE : Pour la solution à base de soude, c'est la même chose en
#remplaçant les lignes qui conviennent :
#NaOH 1
#4e-8 moles in 1 steps

TITLE Chauffage

USE SOLUTION 1      # On rappelle la solution 1
reaction_temperature # Keyword pour la réaction de chauffage
20.0 110.0 in 2 steps # De 20 à 110°C en 2 étapes
SAVE SOLUTION 2      # Enregistrement de la nouvelle solution

END

TITLE Dissolution incrémentale
USE SOLUTION 2
RATES              # Keyword du début du bloc donnant les lois de
                  # vitesse. Ces lois sont écrites en BASIC

Diopside
-start
10 SR_Dio = SR("Diopside")
20 if (SI("Diopside") >= 0) then goto 200
30 moles = parm(1)*(ACT("H+")^(0.2))*(1-SR_Dio)*TIME
200 save moles
-end

Hedenbergite
-start
10 SR_Hed = SR("Hedenbergite")
20 if (SI("Hedenbergite") >= 0) then goto 200
30 moles = parm(1)*(ACT("H+")^(0.2))*(1-SR_Hed)*TIME
200 save moles
-end

Forsterite
-start
10 SR_Fo = SR("Forsterite")
20 if (SI("Forsterite") >= 0) then goto 200
30 moles = parm(1)*ACT("H+")^(0.46)*(1-SR_Fo)*TIME
200 save moles
-end

Fayalite
-start
10 SR_Fa = SR("Fayalite")

```

```

20 if (SI("Fayalite") >= 0) then goto 200
30 moles = parm(1)*ACT("H+")^(0.46)*(1-SR_Fa)*TIME
200 save moles
-end

KINETICS      # Keyword du bloc donnant les paramètres
               # cinétiques utilisés dans le bloc RATES

Diopside
-formula CaMgSi2O6 1
-parms 5.82e-10
Hedenbergite
-formula CaFe(SiO3)2 1
-parms 5.82e-10
Forsterite
-formula Mg2SiO4 1
-parms 1.80e-5
Fayalite
-formula Fe2SiO4 1
-parms 3.49e-6

-steps 8.64e5 in 240 steps # temps total et nombre d'incréments
INCREMENTAL_REACTIONS true

SELECTED_OUTPUT
-file Dunite_Kinetic_pH4.sel # nom du fichier de sorties
-simulation true           # indiquer le numéro de la
                           # simulation en sortie
-ph
-alkalinity
-totals Ca Mg Na K Si      # Concentrations élémentaires en
                           # solution
                           # Ci-dessous : indices de saturation
-SI quartz albite anorthite K-feldspar phlogopite annite calcite
  dolomite-dis nahcolite siderite rhodochrosite Montmor-Ca
  Montmor-Mg kaolinite Boehmite Beidellite-Ca Beidellite-H
  Beidellite-K Beidellite-Mg Beidellite-Na Saponite-Ca Saponite-h
  Saponite-Mg Saponite-Na Nontronite-ca Nontronite-H Nontronite-
  Mg Nontronite-Na Daphnite-14A Daphnite-7A Ripidolite-14A
  Ripidolite-7A clinochlore-7A clinochlore-14A chalcedony
  diaspore gibbsite Fe(OH)3 hematite magnetite CO2(g)
-equilibrium_phases O2(g)

end                # Fin du bloc

```


Annexes

Annexe 2 – Script PHREEQC pour la dissolution d’olivine et pyroxène (pôles purs magnésiens) et la précipitation d’antigorite.

```

TITLE Modélisation de la dissolution de la roche (DUNITE)

SOLUTION 1
temp 20
-water 0.05
units mol/kgw
Si 1.e-13
K 1.e-13
Al 1.e-13
Na 1.e-13
Mg 1.e-13
Mn 1.e-13
Ca 1.e-13
Fe 1.e-13
Ti 1.e-13
C 1.e-13

PHASES 1
Diopside
CaMgSi2O6 +4.0000 H+ = + 1.0000 Ca++ + 1.0000 Mg++ + 2.0000 H2O
          + 2.0000 SiO2
log_k      20.9643
-delta_H -133.775    kJ/mol      # Calculated enthalpy of reaction
          Diopside
# Enthalpy of formation: -765.378 kcal/mol
-analytic 7.1240e+001 1.5514e-002 8.1437e+003 -3.0672e+001
          -5.6880e+005
#      -Range: 0-300

Forsterite
Mg2SiO4 +4.0000 H+ = + 1.0000 SiO2 + 2.0000 H2O + 2.0000 Mg++
log_k      27.8626
-delta_H -205.614    kJ/mol      # Calculated enthalpy of
          reaction      Forsterite
# Enthalpy of formation: -520 kcal/mol
-analytic -7.6195e+001 -1.4013e-002 1.4763e+004 2.5090e+001
          -3.0379e+005
#      -Range: 0-300

Antigorite
Mg3Si2O5(OH)4 +6.0000 H+ = + 3.0000 Mg++ + 2.0000 SiO2
          + 5.0000 H2O
log_k      34.498
-delta_H -210.28    kJ/mol      # Calculated enthalpy of reaction
          Antigorite
# Enthalpy of formation: -17070.9 kcal/mol
-analytical_expression 3.28 0 9.3030e+003 0 0
#      -Range: 0-300

REACTION 1
HCl 1
4e-6 moles in 1 steps

EQUILIBRIUM_PHASES
O2(g) -4.5
SAVE solution 1
end

```

```

TITLE Chauffage
USE SOLUTION 1
reaction_temperature
20.0 110.0 in 2 steps
SAVE SOLUTION 2
END

TITLE Dissolution incrémentale et précipitation
USE SOLUTION 2

RATES
Diopside
-start
10 SR_Dio = SR("Diopside")
20 if (SI("Diopside") >= 0) then goto 200
30 moles = parm(1)*(ACT("H+")^(0.2))*(1-SR_Dio)*TIME
200 save moles
-end

Forsterite
-start
10 SR_Fo = SR("Forsterite")
20 if (SI("Forsterite") >= 0) then goto 200
30 moles = parm(1)*ACT("H+")^(0.46)*(1-SR_Fo)*TIME
200 save moles
-end

Antigorite
-start
10 SR_An = SR("Antigorite")
20 if (SI("Antigorite") <= 0) then goto 200
30 moles = parm(1)*ACT("H+")^(0.24)*(1-SR_An)*TIME
200 save moles
-end

KINETICS
Diopside
-formula CaMgSi2O6 1
-parms 5.82e-10
-m0 1.

Forsterite
-formula Mg2SiO4 1
-parms 1.80e-5
-m0 1.

Antigorite
-formula Mg3Si2O5(OH)4
-parms 1.e-11.7 # 1.e-15.7 mol.m-2.s-1 fois surface 10000 cm2
-m0 0 #1.e-13
-steps 8.64e5 in 240 steps

INCREMENTAL_REACTIONS true

SELECTED_OUTPUT
-file Dunite_Kinetic_pH4_precipit.sel
-simulation true
-ph
-alkalinity
-totals Ca Mg Na K Si
-si quartz albite anorthite K-feldspar phlogopite annite calcite
    dolomite-dis nahcolite siderite rhodochrosite Montmor-Ca

```

Annexes

```
Montmor-Mg kaolinite Boehmite Beidellite-Ca Beidellite-H
Beidellite-K Beidellite-Mg Beidellite-Na Saponite-Ca
Saponite-h Saponite-Mg Saponite-Na Nontronite-ca Nontronite-H
Nontronite-Mg Nontronite-Na Daphnite-14A Daphnite-7A
Ripidolite-14A Ripidolite-7A clinochlore-7A clinochlore-14A
chalcedony diaspore gibbsite Antigorite CO2(g)
-equilibrium_phases O2(g)
-kinetic_reactants Diopside Forsterite Antigorite
end
```

Annexe 3 : Script PHREEQC pour la spéciation du W en solution à la fin de l'expérience A (A10).

```

TITLE Spéciation du W en solution – étape 1 : La solution a 20°C
SOLUTION_SPECIES
1.0 WO4-2 + 1.0 H+ = 1.0 HWO4-
log_k 3.67
1.0 HWO4- + 1.0 H+ = 1.0 H2WO4
log_k 2.2

PHASES
CaWO4
1.0 CaWO4 = 1.0 Ca+2 + 1.0 WO4-2
log_k -9.47
MgWO4
1.0 MgWO4 = 1.0 Mg+2 + 1.0 WO4-2
log_k -6.3
FeWO4
FeWO4 = Fe+2 + WO4-2
log_k -12.1

SOLUTION 1
temp 20
pH 10.5
-water 0.05
units mol/L
Si 6.2e-05
Al 6.8e-07
Mg 1.6e-04
Ca 2.3e-05
Fe 1.5e-05
Cl 1.0e-04
W 8.7e-11

EQUILIBRIUM_PHASES
O2(g) -4.5

SAVE solution 1
END

TITLE Etape 2 : Chauffage
SOLUTION 2
USE SOLUTION 1
reaction_temperature
20.0 110.0 in 2 steps

SELECTED_OUTPUT
-file W_Speciation 2.sel
-simulation true
-ph
-alkalinity
-totals Ca Mg Na K Si Fe
-equilibrium_phases O2(g)
-SI CaWO4 MgWO4 FeWO4
-molalities WO4-2 HWO4- H2WO4
end

```

Annexes

Annexe 4 – Données isotopiques brutes et corrigées du blanc de procédure

Données brutes :

Fraction	Hf (ppb)	W (ppb)	Re/W	2SD	Ta/W	2SD	¹⁸⁰ Hf/ ¹⁸⁴ W	2SD	ε ¹⁸² W/ ¹⁸⁴ W	2SD	ε ¹⁸³ W/ ¹⁸⁴ W	2SD	ε ¹⁸² W/ ¹⁸³ W	2SD
MC-ICPMS														
Metal (Nu 500 HR)	0	807	0.25	0.05	0.0001	0.0012	0	0.001	-3.10	0.25	0.02	0.2	-1.70	0.3
Metal (Neptune Plus)	0	807	0.26	0.05	0.0001	0.0012	0	0.001	-3.36	0.15	-0.06	0.17	-1.75	0.15
Bulk 1	82.2	249	0.2	0.12	0.02	0.001	0.39	0.03	-3.32	0.18	-0.17	0.43	-1.77	0.25
Bulk 2	102	350	0.19	0.08	0.04	0.002	0.34	0.01	-3.44	0.18	-0.21	0.06	-1.76	0.26
N-TIMS														
Metal	0	807	0.25	0.05	0.0001	0.0012	0	0.001	-3.18	0.32	-0.02	0.27	-1.70	0.37
Bulk	96.7	312	0.19	0.11	0.03	0.001	0.36	0.02	-3.64	0.55	-0.28	0.62	-1.87	0.62
Pure-silicates >150 µm	127	3.92	0	0.001	1.3	0.22	38.08	1.42	-11.8	3.8	-22.0	2.1	-6.23	4.2
Silicate + opaque	371	14.2	0	0.001	1.34	0.17	30.8	1.06	-10.4	2.1	-18.0	2.7	-5.63	3.6
<150 µm	689	47.2	0	0.001	1.48	0.1	17.18	1.42	-7.16	2.21	-9.92	2.1	-3.61	2.6
Opaque	486	86.7	0	0.001	0.3	0.01	6.61	0.18	-2.11	1.41	-3.85	0.63	-1.11	0.53

Données corrigées du blanc de procédure :

Fraction	Hf (ppb)	W (ppb)	Re/W	2SD	Ta/W	2SD	¹⁸⁰ Hf/ ¹⁸⁴ W	2SD	ε ¹⁸² W/ ¹⁸⁴ W	2SD	ε ¹⁸³ W/ ¹⁸⁴ W	2SD	ε ¹⁸² W/ ¹⁸³ W	2SD
MC-ICPMS														
Metal (Nu 500 HR)	0	807	0.25	0.05	0.0001	0.0012	0	0.001	-3.10	0.25	0.02	0.2	-1.70	0.3
Metal (Neptune Plus)	0	807	0.26	0.05	0.0001	0.0012	0	0.001	-3.36	0.15	-0.06	0.17	-1.75	0.15
Bulk 1	82.2	249	0.2	0.12	0.02	0.001	0.39	0.03	-3.32	0.18	-0.17	0.43	-1.77	0.25
Bulk 2	102	350	0.19	0.08	0.04	0.002	0.34	0.01	-3.44	0.18	-0.21	0.06	-1.76	0.26
N-TIMS														
Metal	0	807	0.25	0.05	0.0001	0.0012	0	0.001	-3.18	0.32	-0.02	0.27	-1.70	0.37
Bulk	96.7	312	0.19	0.11	0.03	0.001	0.36	0.02	-3.64	0.55	-0.28	0.62	-1.87	0.62
Pure-silicates >150 µm	127	3.92	0	0.001	1.3	0.22	38.08	1.42	-11.9	3.8	-22.3	2.1	-6.32	4.2
Silicate + opaque	371	14.2	0	0.001	1.34	0.17	30.8	1.06	-10.4	2.1	-18.0	2.7	-5.62	3.6
<150 µm	689	47.2	0	0.001	1.48	0.1	17.18	1.42	-6.91	2.21	-9.77	2.1	-3.53	2.6
Opaque	486	86.7	0	0.001	0.3	0.01	6.61	0.18	-2.14	1.41	-3.92	0.63	-1.13	0.53

Annexe 5 – Compositions en élément majeurs utilisée pour la construction du trajet T-t d'un corps parent avec une composition chondritique. Celle-ci est basée sur la composition chimique d'une chondrite CI, enrichie en FeO de façon à se rapprocher de la composition de Tafassasset.

Oxide	Abundance (wt%)
SiO ₂	38.42
TiO ₂	0.1
Al ₂ O ₃	2.78
Cr ₂ O ₃	0.54
FeO	26.04
MnO	0.34
MgO	27.56
CaO	2.2
Na ₂ O	1.13
K ₂ O	0.09
P ₂ O ₅	0.36

Annexe 6 : Article accepté dans le « Journal of Analytical Atomic Spectrometry », présentant le protocole analytique développé dans ce travail

**High-precision measurements
of tungsten stable isotopes
and application
to Earth Sciences**

Thomas Breton
Ghylaine Quitté

*Publié
JAAS 2014*

PAPER

CrossMark
click for updatesCite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, 29, 2284

High-precision measurements of tungsten stable isotopes and application to earth sciences

Thomas Breton†* and Ghylaine Quitté†

Mass-dependent isotope fractionation of tungsten (W) isotopes has not received much attention until recently. This is mainly due to the small fractionation expected – as tungsten has a relatively high atomic mass – combined with the insufficient precision that could be achieved with the existing techniques. Tungsten is used in the ^{182}Hf – ^{182}W radio-chronometer. Hence, tungsten isotopes are currently mainly used for studying the first stages of the solar system history, as they are well suited to trace metal–silicate equilibration processes. At the same time, evaporation, condensation and diffusion are known to fractionate stable isotopes. A better understanding of W stable isotope behavior during terrestrial and asteroidal processes will thus potentially shed light on those events. We here present an improved separation procedure based on anion-exchange chromatography that allows achieving quantitative recovery of W. Taking advantage of the last generation of multi-collector inductively coupled plasma mass-spectrometers (MC-ICPMS), we also set up a method to analyze W mass-dependent isotope fractionation with an external reproducibility better than 80 ppm and an internal reproducibility of 30 ppm. This new analytical procedure has been applied to igneous and iron-rich samples, from granites to chondrites and iron meteorites. Isotope variations observed for natural samples are well resolvable and vary from -0.05 to $+0.36$ per mil per mass unit.

Received 6th June 2014
Accepted 3rd September 2014

DOI: 10.1039/c4ja00184b

www.rsc.org/jaas

1 Introduction

The study of mass independent fractionation of W isotopes is of great interest for chronological purposes^{1–9} and for understanding nucleosynthetic processes and subsequent dynamical processes in the solar nebula.^{10–12} The ^{182}Hf – ^{182}W chronometer is well-suited to date, for instance, the formation of iron meteorites,^{2,6,13–15} the metamorphism of H-chondrites,¹⁶ or the metal–silicate segregation in achondrites,^{5,7,8,17–19} thus proving to be useful in understanding the first stages of solar system history and planetary formation. Tungsten isotope measurements are usually performed after separation of W from the matrix elements using an anion-exchange resin, and involve mass spectrometry techniques, be it multi-collector inductively-coupled plasma mass spectrometry^{1,6,13,15,16} (MC-ICPMS) or negative ion thermal ionization mass spectrometry^{20,21} (N-TIMS).

Stable isotope fractionation provides information about processes, including isotope exchange between phases and redox reactions. It allows evaluating diffusion temperatures, constraining chemical equilibria and kinetics, and

characterizing sources of specific material and reaction pathways. Fractionation of W stable isotopes is potentially of broad interest in both geochemistry and cosmochemistry. It could for instance bring additional constraints on the long-standing search for the origin of reduced metals in chondrites and primitive achondrites. It could also provide new information on metal–silicate phase equilibrium to help unravel the processes involved in the formation of iron meteorites. Additionally, it may clarify the processes related to the moon-forming impact and the late veneer theories. Tungsten stable isotopes may also be used as a tracer of the dissolved minerals in alteration processes, and tungsten solubility makes its stable isotopes suitable for tracing the geographic origin of detritic materials.

Recent improvements in mass spectrometry instrumentation push back the frontiers of mass-dependent fractionations and heavy elements such as cadmium,^{22–25} molybdenum²⁶ and thallium^{27–30} have been successfully investigated. Thanks to the stability and sensitivity of the new generation Thermo Scientific® *Neptune Plus*® MC-ICPMS and its *Jet Cones* interface, the achievable precision on isotope measurements has significantly improved, a pre-requisite to study heavy elements presenting only small isotope fractionations. In the following, we present a new method for measuring the fractionation of W stable isotopes with high precision.

So far, only one study specifically addressed the question of mass-dependent fractionation of W stable isotopes.³¹ In the other studies of W isotope fractionation, the mass-dependent

Laboratoire de Géologie de Lyon, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Université de Lyon, CNRS, UMR 5276, 46 allée d'Italie, F-69364 Lyon Cedex, France. E-mail: thomas.breton@ens-lyon.org

† Present address: Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie, Observatoire Midi-Pyrénées, Université de Toulouse, CNRS, UMR 5277, 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France.

effect is always corrected during data processing as the measured isotope ratios are internally normalized, *i.e.* corrected for the mass bias using a stable isotope ratio ($^{186}\text{W}/^{183}\text{W}$ or $^{186}\text{W}/^{184}\text{W}$) as the reference. This normalization erases all mass-dependent fractionations, be they caused by the ICPMS instrument, by the ion-exchange procedure, or be they intrinsic to the sample.

2 Sample preparation

2.1 Reagents and test-solutions

Samples were prepared in a clean room at the Laboratoire de Géologie de Lyon – ENS de Lyon. We used Teflon Savillex[®] vials for every step of the procedure. Commercial HCl, HF and HNO₃ acids were distilled once (HCl, HNO₃) or twice (HF) in sub-boiling stills. Commercial suprapur H₂O₂ (Merck[®]) was also used. Reagent blanks are summarized in Table 1. H₂O₂-bearing solutions were always prepared in the hour preceding their use to limit the decomposition of the metastable molecule. Sample handling was performed under a laminar-flow in order to reduce the risk of sample contamination.

Our goal was to set up a procedure suitable for most terrestrial and extraterrestrial rock samples, so that different solutions and natural samples have been used throughout our analytical development: (1) a pure tungsten standard solution (Alfa-Aesar[®] for ICPMS) to check the procedure yield, (2) the NIST SRM 3163 W isotopic standard to ensure there was no procedure-induced isotope fractionation, (3) a home-made

multi-element standard solution as well as (4) W-free terrestrial matrices doped with NIST SRM 3163 to check matrix effects, and finally (5) terrestrial and extra-terrestrial samples.

A multi-element standard solution was prepared from mono-element Alfa-Aesar[®] standard solutions, as a mixture of the most common major and minor elements found in samples of interest (Na, Mg, Al, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu), along with a set of trace elements (Rb, Sr, Mo, Sn, Sb, Ba, REE, Hf, Ta, Re, Os, Pb, and Th) including the elements interfering with W (Table 2). Natural matrices were also doped with standard W after removal of the W they initially contained: the W initially present in rock standards AGV-1, G-2, PCC-1 and W1 was extracted from 200 mg-size samples using the purification method described below and summarized in Table 3, and the eluted matrix was subsequently doped with 500 ng W of known isotope composition (NIST SRM 3163). This allowed testing the W separation procedure in natural samples and checking possible matrix effects.

2.2 Sample preparation and digestion

A variety of terrestrial rock standards have been analyzed in the frame of the present study, including andesites AGV-1 and AGV-2, basalts BE-N and BCR-1, diabase W1, granite G2, and peridotite PCC-1. Our new procedure was also applied to extraterrestrial materials: an ordinary chondrite (Dhajala, H3.8), a carbonaceous chondrite (Allende, CV3), and an iron meteorite (Gibeon, IVA).

Sample surfaces were stripped off using a tungsten-free diamond-coated stainless steel tool to remove any potential contamination. Samples were then crushed in a corundum mortar and subsequently dissolved in 15 mL Teflon Savillex[®] vials at 120 °C on a hotplate for 5 to 10 days. Following the procedure developed by Quitté *et al.*,²⁰ silicate-rich samples were digested in a 6 mol L⁻¹ HCl–27 mol L⁻¹ HF–16 mol L⁻¹ HNO₃ mixture (proportions of 2 : 2 : 0.1 in volume, with a typical total volume of 10 mL for 1 gram of sample). Metal-rich samples were digested in 6 mol L⁻¹ HCl–27 mol L⁻¹ HF–16 mol L⁻¹ HNO₃ (0.1 : 2 : 2 in volume) after dissolution of the outer part as detailed in Quitté *et al.*²⁰ to discard any potential contamination.

Table 1 Blank values for the concentrated reagents used in this study. H₂O₂: Merck Suprapur commercial reagent; mineral acids: * distilled; ** bi-distilled

Reagent	Concentration	W (pg/mL)
HF**	26 mol L ⁻¹	3
HNO ₃ *	15 mol L ⁻¹	0.8
HCl*	10 mol L ⁻¹	0.07
H ₂ O ₂	30%	0.01
H ₂ O MilliQ	—	0.001

Table 2 Isobars and main molecular interferences on W isotopes

Isotope (abundance)	¹⁸⁰ W (0.12%)	¹⁸² W (26.50%)	¹⁸³ W (14.31%)	¹⁸⁴ W (30.64%)	¹⁸⁶ W (28.43%)
Interferences:					
Isobaric	¹⁸⁰ Hf, ¹⁸⁰ Ta			¹⁸⁴ Os	¹⁸⁶ Os
Argides	Not measured	⁴⁰ Ar ¹⁴² Ce ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁴² Nd ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁴⁶ Nd ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁴³ Nd ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁴⁷ Nd ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁴⁴ Nd ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁴⁴ Sm ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁴⁸ Nd ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁴⁸ Sm ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁴⁶ Nd ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁵⁰ Nd ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁵⁰ Sm ⁺
Hydrides	—	¹⁸¹ TaH ⁺	¹⁸² WH ⁺	¹⁸³ WH ⁺	¹⁸⁵ ReH ⁺
Oxides	—	¹⁶⁵ Ho ¹⁷ O ⁺ , ¹⁶⁶ Er ¹⁶ O ⁺	¹⁶⁷ Er ¹⁶ O ⁺ , ¹⁶⁶ Er ¹⁷ O ⁺	¹⁶⁷ Er ¹⁷ O ⁺ , ¹⁶⁸ Er ¹⁶ O ⁺	¹⁶⁹ Yb ¹⁷ O ⁺ , ¹⁷⁰ Tm ¹⁶ O ⁺
Dioxides	—	¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O ¹⁷ O ⁺ , ¹⁵⁰ Sm ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺ , ¹⁵⁰ Nd ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺	¹⁵⁰ Sm ¹⁶ O ¹⁷ O ⁺ , ¹⁵⁰ Nd ¹⁶ O ¹⁷ O ⁺ , ¹⁵¹ Eu ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺	¹⁵¹ Eu ¹⁶ O ¹⁷ O ⁺ , ¹⁵² Sm ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺	¹⁵³ Eu ¹⁶ O ¹⁷ O ⁺ , ¹⁵⁴ Sm ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺ , ¹⁵⁴ Gd ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺
Nitrides	—	¹⁶⁸ Er ¹⁴ N ⁺	¹⁶⁹ Tm ¹⁴ N ⁺	¹⁷⁰ Er ¹⁴ N ⁺ , ¹⁷⁰ Yb ¹⁴ N ⁺	¹⁷² Yb ¹⁴ N ⁺
Fluorides	—	¹⁶³ Dy ¹⁹ F ⁺	¹⁶⁴ Dy ¹⁹ F ⁺ , ¹⁶⁴ Er ¹⁹ F ⁺	¹⁶⁵ Ho ¹⁹ F ⁺	¹⁶⁷ Er ¹⁹ F ⁺
Others	—	Composed ions, chlorides (Nd, Sm, Eu), hydroxides (Ho, Er, Tm)			

Table 3 Elution scheme for the quantitative recovery of W. The column is filled with 10 mL Biorad AG1-X8 (200–400 mesh) anion-exchange resin in the chloride form

Step	Acid	Volume	Eluted elements
Cleaning: the cleaning cycle is repeated a second time	2 mol L ⁻¹ HF–4 mol L ⁻¹ HCl	40 mL	
	H ₂ O	40 mL	
	4 mol L ⁻¹ HNO ₃ –0.5 mol L ⁻¹ HF	40 mL	
	H ₂ O	40 mL	
Resin equilibration	2 mol L ⁻¹ HF–4 mol L ⁻¹ HCl	40 mL	
Sample introduction	0.6 mol L ⁻¹ HF–0.36% H ₂ O ₂	16.6 mL	Major elements, Ba, Pb, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ta, Re
Washing	1 mol L ⁻¹ HCl–2% H ₂ O ₂	70 mL	REE, Ti, Al
W elution	4 mol L ⁻¹ HNO ₃ –0.5 mol L ⁻¹ HF	60 mL	W (+Mo)

After digestion, the samples were evaporated to dryness and taken up twice in 6 mol L⁻¹ HCl. If some Ca- and Mg-fluorides still remained after this step, a few droplets (depending on the Ca and Mg concentration of the sample²⁰) of a saturated H₃BO₃ solution were added to ensure a complete dissolution of the fluorides that may scavenge W by co-precipitation.

At this stage, a 5 vol% aliquot was saved for further concentration analyses. As eluents used for the chromatography include HF, insoluble fluorides must be removed before the ion-exchange procedure to avoid precipitation on the column and plugging of the pores. After evaporation of the main fraction, 1 mol L⁻¹ HF (10 mL per gram sample) was added to take up the residue and convert chlorides to fluorides. After drying down, 1 mol L⁻¹ HF was added a second time to ensure complete precipitation of fluorides. As we seek a quantitative recovery of W and as some W (and other HFSE – High Field Strength Elements) co-precipitates with fluorides,^{32,33} the latter have to be carefully rinsed with MilliQ H₂O, then re-dissolved in HCl and re-precipitated using HF. The procedure has to be repeated several times to make sure that no W remains trapped. In detail, the initial sample solution containing the fluorides was centrifuged (10 minutes at 5000 rpm) and the supernatant, containing most of the W, was saved. The fluoride precipitate was rinsed with H₂O and after centrifugation the second supernatant was added to the first one and the combined solution evaporated to dryness. The residue was then completely dissolved in an excess of 6 mol L⁻¹ HCl. This solution was evaporated to dryness before taking it up in 1 mol L⁻¹

HF to precipitate the fluorides again. A test performed using 1 g of W-free Ca–Mg-fluorides precipitated from Hawaii basalt and doped with 200 ng of Alfa Aesar® W standard showed that the whole procedure has to be repeated at least twice. Indeed, the W content of fluorides resulting from the processing of the Hawaii basalt sample after 1 to 3 repetitions of the sequence described above decreased below the detection limit after the second iteration (Fig. 1). After 2 to 3 cycles of fluoride extraction, the combined supernatants were evaporated to dryness. No Ca and Mg remained in solution after this step, and all the W has been extracted from the precipitated fluorides. As 100% W is recovered at this stage, any mass-dependent effect on W caused by HFSE capture by CaF₂ and MgF₂ can be ruled out.

3 Anion-exchange chromatography

The NIST SRM 3163 standard was processed twice using the procedure described by Irisawa and Hirata.³¹ The yield was however 10 to 30% lower than expected and some mass-dependent fractionations were observed, induced by the chemical separation: the processed standard yielded a non-zero and non-reproducible isotope composition relative to the unprocessed standard. Besides, some W might be lost during sample decomposition due to its co-precipitation with the Ca- and Mg-fluorides, which may affect the W isotope composition. Indeed, the reaction forming WF₆ from WO₄²⁻ and the co-precipitation of WF₆ with (Ca,Mg)F₂ may induce isotope fractionation. We therefore set up an alternative method for separating and analyzing W stable isotopes in a wide variety of geological samples. This method relies on the properties of W in solution, which easily forms complexes with HF and H₂O₂.

The major interferences on W masses during MC-ICPMS analysis (Table 2) are Hf and Os (isobaric), Ta and Re (hydrides) and rare earth elements or REE (Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb) which may form complex ions like argides (ArX⁺), oxides (XO⁺), dioxides (XO₂⁺), nitrides (XN⁺) or fluorides (XF⁺). Hence all these elements have to be carefully separated from the W fraction during chromatography.

At least 20 ng W are required for MC-ICPMS analysis and some samples are W-poor with concentrations down to 10 ppb. In this case, up to 2 g of sample have to be processed, hence large columns were used. The whole procedure may easily be

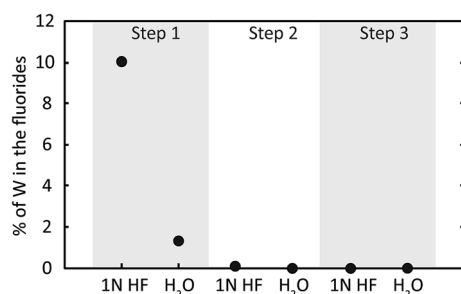


Fig. 1 Proportion of tungsten that remains trapped in the fluorides after each dissolution–precipitation and washing step. 200 ng of W and 1 g of (Ca,Mg)-fluorides were used for these tests.

scaled down for smaller samples, or if a purification step is needed.

After sample digestion and fluoride extraction, 10 mL of 1 mol L⁻¹ HF were added to the residue and heated at 100 °C on a hotplate overnight. The solution was then diluted by adding 6 mL of H₂O and 0.6 mL of 10% H₂O₂, and loaded onto a column filled with 10 mL Bio-Rad AG1-X8 anionic resin (200–400 mesh, chloride form) previously cleaned and equilibrated with 2 mol L⁻¹ HF–4 mol L⁻¹ HCl. The elution procedure is adapted from the procedure by Quitté *et al.*²⁰ and is summarized in Table 3. Many matrix elements are not retained on the resin and start eluting immediately. The remaining matrix as well as REE are then washed out with 70 mL 1 mol L⁻¹ HCl–2% H₂O₂. Tungsten is finally recovered in 60 mL 4 mol L⁻¹ HNO₃–0.5 mol L⁻¹ HF. This mixture was preferred to 4 mol L⁻¹ HCl–2 mol L⁻¹ HF to ensure the complete elution of W in the smallest possible volume. The analysis of the W cut revealed that only minor amounts of Mo were present, together with traces of Cd, Cr and Zn. No or minor traces of Os were found in the W fraction at this stage. Indeed, a long (36–72 h) and low-T evaporation of the recovered W fraction ensured the volatilization of this element. Mo/W ratios were always lower than 10⁻³, so that the effect of Mo²⁺ on masses 184 and 186 was negligible, as demonstrated by Qin *et al.*¹² REE, Ta, Hf and Re were completely absent from the W cut. The yield of our new procedure is 99.8 ± 1.2% for W, with typical blanks of 50–100 pg W.

4 Mass spectrometry

4.1 Protocol

Isotope measurements were performed at LGL-TPE, ENS de Lyon, using a Thermo Scientific® *Neptune Plus* instrument equipped with a Jet sampler cone and a X skimmer cone, which reduce odd/even isotope separation, improve sensitivity and reduce mass bias.³⁴ The instrument was connected to a *Cetac* Aridus desolvating system. Its sensitivity represents an asset for the study of W stable isotopes, as it limits the amount of rare material like meteorites required for one analysis while enabling a high precision determination of isotope ratios.

In order to ensure the stability of W in the analyzed solution, residues obtained after chromatography were taken up in a HNO₃ solution containing traces of HF (typically 0.05 N). A run consisted of 2 blocks of 30 to 40 measurements. The typical sensitivity was 300–400 volts ppm⁻¹ (amplifier resistor: 10¹¹ ohm). Samples were analyzed 2 to 5 times at a concentration of 10 to 20 ppb using the standard-sample

bracketing technique. As noticed by Qin *et al.*,³⁵ a difference in relative concentrations between the standard and the sample may induce artifacts on the W isotope measurements. In the present study, W concentrations of the samples were adjusted within 5% to the standard concentration, ensuring the artifact fractionation – if any – remained lower than 0.01‰.

The mass dispersion of the *Neptune Plus* MC-ICPMS permits to measure simultaneously the four major isotopes of tungsten (182, 183, 184, and 186), two isotopes of the internal standard Hf (178 and 179 – see the next paragraph), as well as one isotope of Os (188) to correct the potential isobaric interferences on masses 184 and 186. The abundances of ¹⁸⁴Os and ¹⁸⁶Os are inferred using the canonical ratios: ¹⁸⁴Os/¹⁸⁸Os = 0.00149 and ¹⁸⁶Os/¹⁸⁸Os = 0.11975.³⁶ The cup configuration is given in Table 4.

4.2 Correction of the instrumental mass bias

The W isotope composition measured in meteorites results from several distinct contributions: the abundance of radiogenic ¹⁸²W (the decay product of ¹⁸²Hf) is a function of the age of the sample, while nucleosynthetic and cosmogenic effects also modify the W isotope ratios in a mass independent way.^{4,15,37,38} Superimposed to these isotope anomalies are the mass dependent fractionations of W stable isotopes. Our new protocol was developed with the aim of studying at the same time stable isotope fractionation, nucleosynthetic anomalies and radioactive decay of ¹⁸²Hf (*via* the determination of ¹⁸²W abundance). The goal was therefore to get accurate determination of both stable isotope fractionation and mass independent anomalies. In this context, the use of a double-spike was excluded, and the instrumental mass bias was corrected for using an internal standard. Two elements were potential candidates: hafnium (Hf), and rhenium (Re) already used by Irisawa and Hirata.³¹ Two series of a NIST SRM 3163 standard solution doped with either Hf or Re were measured on the same day in the frame of the present work to compare both approaches. The measurements performed using Hf as an internal standard display an external reproducibility of 0.04‰ for the ¹⁸³W/¹⁸⁴W isotope ratio whereas those with Re-doping have a reproducibility of 0.09‰ (Fig. 2A). The Hf-doping was therefore selected, using a 1000 ppm Hf Alfa Aesar standard solution. The ¹⁸⁰W isotope cannot be measured due to the Hf isobaric interference: a precise interference correction is not achievable because of the relative abundances of both elements (Hf and W) on mass 180. ¹⁸⁰W is indeed the least abundant W isotope (0.13%) whereas the abundance of ¹⁸⁰Hf is 35.1%. It is of note that the Hf-doping avoids the contribution of Re-hydride on mass 186.

The instrument generally induces a time dependent mass bias ascribed to instabilities in the nebulization chamber, matrix effects, and small variations of the gas flow conditions in the Aridus. Long-term variations of the instrumental mass bias were corrected for using the standard-sample bracketing technique (measurements of a standard solution are interspersed with analyses of samples), and run-to-run variations with Hf-

Table 4 Cup configuration on the *Neptune Plus* MC-ICPMS for the analysis of W stable isotopes and correction of Os isobaric interference. Hf was used as an internal standard to correct the instrumental mass bias (see the text)

Cup	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
Mass	178	179	—	182	183	184	186	188	—
Element	Hf	Hf	—	W	W	W + Os	W + Os	Os	—

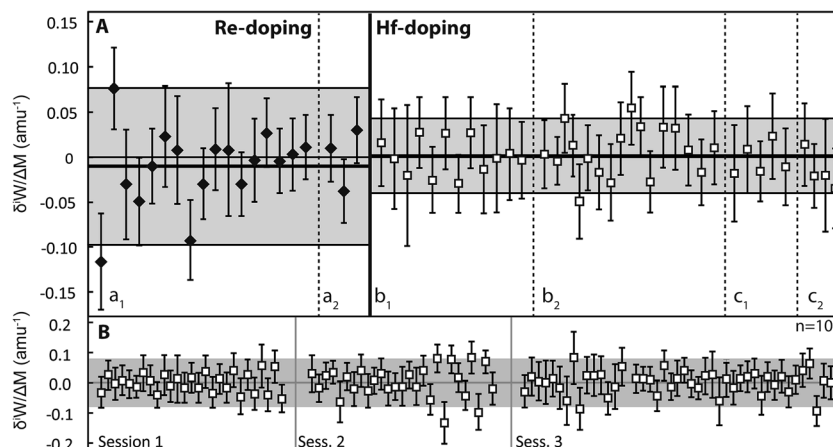


Fig. 2 (A) Comparison of the mean values and reproducibility of the standard using Re-doping or Hf-doping to correct the instrumental mass bias. The grey fields correspond to two standard deviations (2SD) calculated on the measured values. Different standard solutions have been tested, as well as different procedures: (a₁) 20 ppb W + 20 ppb Re; (a₂) 20 ppb W + 20 ppb Re + sample bracketing; (b₁) 20 ppb W + 20 ppb Hf; (b₂) 20 ppb W + 20 ppb Hf + sample bracketing; (c₁) 10 ppb W + 10 ppb Hf; (c₂) 10 ppb W + 10 ppb Hf + sample bracketing. (B) Long-term variability (April to June 2013) of the standard mass-dependent fractionation. The standards were interspersed with samples, which are not reported here. The error bars are within-run statistics (2SD) on the raw ratios.

doping. The mass bias β_{Hf} is estimated using the $^{178}\text{Hf}/^{179}\text{Hf}$ ratio:

$$\beta_{\text{Hf}} = \frac{\ln\left(\frac{\left(\frac{^{178}\text{Hf}}{^{179}\text{Hf}}\right)_{\text{true}}}{\left(\frac{^{178}\text{Hf}}{^{179}\text{Hf}}\right)_{\text{measured}}}\right)}{\ln\left(\frac{177.94371}{178.94583}\right)}$$

where³⁶

$$\left(\frac{^{178}\text{Hf}}{^{179}\text{Hf}}\right) = 2.00287.$$

The W isotope ratios are then corrected using a mass fractionation exponential law:

$$\left(\frac{i\text{W}}{j\text{W}}\right)_{\text{corrected}} = \left(\frac{i\text{W}}{j\text{W}}\right)_{\text{measured}} \left(\frac{i}{j}\right)^{\beta_{\text{Hf}}}$$

where $i\text{W}$ and $j\text{W}$ are two distinct W isotopes of respective masses i and j .

The amount of Hf added for doping is adjusted so that both standards and samples finally have the same Hf concentration. The accuracy and precision of the measurements were similar for Hf/W ratios of 0.5 to 1, as long as the Hf concentration enabled the Hf isotope composition to be measured with enough accuracy. As we aimed at analyzing small quantities of material including W-poor meteorites, standards and samples were measured at a low W concentration. Consequently, Hf was added to achieve an Hf/W ratio of 1 to improve the precision of the correction.

Once corrected for the instrumental mass bias, W isotope ratios are expressed relative to the NIST SRM 3163 standard. As the ϵ notation is commonly used for the mass independent fractionation of tungsten isotopes, and contrarily to what has

been proposed by Irisawa and Hirata,³¹ we suggest the use of the common δ notation (per mil variations) to report mass dependent fractionations of W stable isotopes, even if the observed variations are often below 1δ :

$$\delta(i\text{W}/^{184}\text{W}) = 1000 \left(\left(\frac{i\text{W}}{^{184}\text{W}} \right)^{\text{spl}} \left(\frac{i\text{W}}{^{184}\text{W}} \right)^{\text{std}} - 1 \right)$$

$\left(\frac{i\text{W}}{^{184}\text{W}} \right)^{\text{spl}}$ is the mass bias corrected isotope ratio of the sample and $\left(\frac{i\text{W}}{^{184}\text{W}} \right)^{\text{std}}$ is the average value of the two bracketing standards. Analytical errors on the bracketing standards are not propagated into the δ value of the samples.

5 Results and discussion

5.1 Isotope fractionation on the ion exchange resin and matrix effects

Fig. 3 presents the elution curve and the total amount of W recovered (Fig. 3A), along with the isotope composition of each 10 mL subfraction (Fig. 3B). This graph allows recalculating the isotope composition of the recovered W fraction for yields lower than 100% (Fig. 3C). The NIST SRM 3163 standard fractionates on the column, the light isotopes move faster than the heavy ones. If only 80% of the total W is recovered, the procedure induces a systematic isotope fractionation of $\approx 0.05\text{‰}$, comparable to the precision achieved on isotope measurements. A quantitative recovery of W is therefore required for studying stable isotope fractionation, which is the case of the chromatography procedure described above. The NIST SRM 3163 W standard solution processed through our protocol shows no evidence of procedure-induced isotope fractionation within error, as expected from a quantitative yield (Fig. 4).

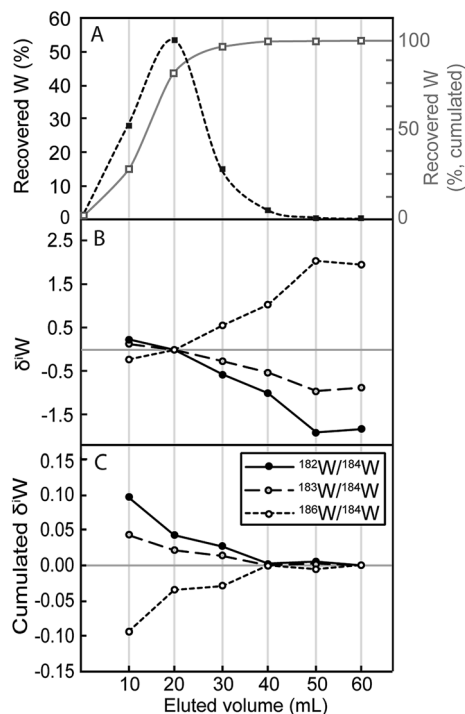


Fig. 3 Fractionation of W isotopes during ion-exchange. (A) Fraction of W eluted as a function of the volume, both in the successive 10 mL elution fractions (dashed line) and the total fraction of eluted W (grey line). (B) Deviation of the W stable isotope signature in each fraction relative to the unprocessed standard. (C) Deviation of the W stable isotope signature in the cumulative W fraction.

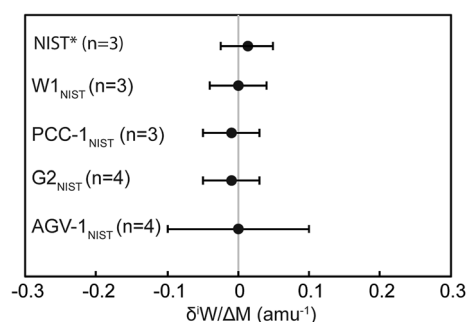


Fig. 4 Check for matrix effects on W isotope fractionation (per mass unit) during the purification stage through anion-exchange resin AG1-X8 (200–400 mesh). In this diagram, AGV-1, PCC-1, G2 and W1 represent the rock matrices extracted from the corresponding rock standards, respectively andesite, peridotite, granite and diabase. After complete extraction of their natural W, the geological rock standard matrices were doped with 500 ng of NIST SRM 3163 W. * denotes the pure (*i.e.* without rock matrix) NIST SRM 3163 standard processed through the chromatography procedure as a sample. *n* represents the number of MC-ICPMS replicate measurements. In this diagram, the reported $\delta W/\Delta M$ is the average of the measured $\delta(^{182}\text{W}/^{184}\text{W})$, $\delta(^{183}\text{W}/^{184}\text{W})$ and $\delta(^{186}\text{W}/^{184}\text{W})$ values divided by their respective mass differences (*e.g.* $\delta(^{182}\text{W}/^{184}\text{W})/2$). The error bars correspond to 2SD uncertainties. All samples yield the same isotope composition as the pure standard solution, confirming the absence of any matrix effect.

Matrix effects were checked by doping natural matrices with W standard after removing the naturally occurring W of the sample. The sample doped with the standard was processed again through the full chemical separation procedure and analyzed. Results for doped matrices are presented in Fig. 4. All samples display the same isotope composition as the NIST SRM 3163 W standard within uncertainty, with a typical standard deviation (2SD, $n = 3\text{--}4$) better than 0.05δ amu⁻¹, except for sample AGV-1-NIST that presents a larger error bar. Hence, our procedure does not induce any isotope fractionation related to matrix effects.

Additionally, the use of a Jet-X cones interface has previously been reported for generating unpredictable effects such as mass independent fractionation of ^{180}W .³⁹ In the present study, we did not observe any noticeable effect for the mass-dependent fractionation of W stable isotopes.

5.2 Reproducibility of the measurements

The external reproducibility (2SD) achieved for 20–30 replicates of W standard NIST SRM 3163 measured over a day at a concentration of 20 ppb (and interspersed with samples) is better than 0.09δ or 90 ppm per amu for $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$, 0.07δ or 70 ppm per amu for $^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$, and 0.17δ or 170 ppm per amu for $^{186}\text{W}/^{184}\text{W}$. The typical internal reproducibility for one measurement (2SD), be it for the standard or a sample, is 60 ppm, 50 ppm, and 140 ppm per amu for $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$, $^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$, and $^{186}\text{W}/^{184}\text{W}$ respectively. Fig. 2B shows a long-term reproducibility (2SD) of 80 ppm for the $^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ ratio obtained for the standard over several sessions (2 month period), comparable to the one-day reproducibility.

5.3 The case of ^{183}W

Recently, mass-independent anomalies were reported on ^{183}W for standards processed through a tungsten separation procedure.¹⁵ According to the authors, these anomalies are related to a mass-independent fractionation between odd and even isotopes during sample preparation, W purification or re-dissolution of the purified W fraction. In the present study, matrices doped with the NIST SRM 3163 W standard do not present either mass-dependent fractionation or any mass-independent effect. The anomalies observed in previous studies are potentially explained by the formation of small amounts of hydrides in the plasma during analysis. For the generation of a proportion *p* of W hydrides, we modeled the measured abundance on each mass with the following approximation:

$$[a_{18i}]_h = (1 - p)[a_{18i}]_0 + p[a_{18i-1}]_0$$

Here, $[a_{18i}]_h$ represents the measured abundance on mass $18i$ ($i = 0, 2, 3, 4$ or 6) and is defined as follows: $[a_{18i}]_h = [^{18i}\text{W}^+] - [^{18i}\text{WH}^+] + [^{18i}\text{W} - 1\text{WH}^+]$. $[a_{18i}]_0$ and $[a_{18i-1}]_0$ correspond to the theoretical abundance of each isotope when it exists (else 0).

After internal normalization to $^{186}\text{W}/^{183}\text{W} = 1.985935$, we calculated the deviation relative to a standard unaffected by hydride generation. This deviation is expressed in ϵ unit:

$$\epsilon(^i\text{W}/^{184}\text{W}) = 10\,000 \left(\frac{(^i\text{W}/^{184}\text{W})^{\text{spl}}}{(^i\text{W}/^{184}\text{W})^{\text{std}}} - 1 \right)$$

The line in Fig. 5 represents the effect of a difference between standards and samples in terms of the proportion of W hydrides generated. An increase of 10 ppm in the WH^+/W^+ ratio induces a shift of -0.171ϵ of the $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ ratio and of $+0.076\epsilon$ of the $^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ ratio.

The W isotope data for NIST SRM 129c from Kruijer *et al.*¹⁵ are plotted along the calculated line for hydride generation. Thus, a small difference of 10–15 ppm of hydrides between standards and samples can be responsible for the observed mass independent anomalies (Fig. 5). This could be an alternative explanation to the one proposed by Kruijer *et al.*¹⁵ who pointed out problems of W loss during re-dissolution of the samples in Savillex beakers.

5.4 Comparison with literature data

In the following, data are presented as variations of the isotopic composition per mass unit $\delta(^i\text{W}/^{184}\text{W})/\Delta M$ (amu^{-1}):

$$\frac{\delta(^i\text{W}/^{184}\text{W})}{\Delta M} = \frac{\delta(^i\text{W}/^{184}\text{W})}{i - 184}$$

Tungsten stable isotopes data are scarce in the literature. Irisawa^{31,40} analyzed some terrestrial and meteoritic materials, and also the Gibeon IVA iron meteorite. To compare with our dataset, we recalculated 2SD uncertainties from this previous study as Irisawa reported analytical errors as SE. Our data for Gibeon agree within uncertainty with those of Irisawa (Fig. 6), even if a small enrichment in heavy isotopes is now resolvable from the standard value. The small apparent shift between the

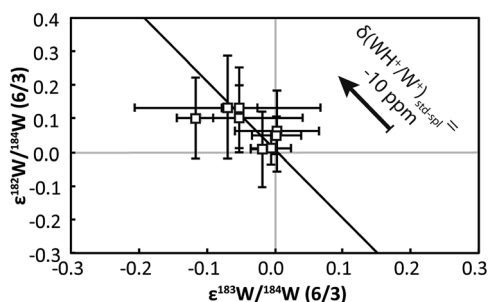


Fig. 5 Effects of the variability in hydride formation between standards and samples during W mass spectrometry analysis (black line) compared to the data obtained by (Kruijer *et al.*, 2012), and internally normalized to $^{186}\text{W}/^{183}\text{W} = 1.985935$ (noted 6/3). In this diagram, we model the formation of hydrides on a NIST SRM 3163 standard as follows: we supposed a hydride generation on each isotope proportional to the abundance of the isotope. The length of the black arrow represents a 10 ppm hydride generation difference between the samples and standards. See the text for calculation details.

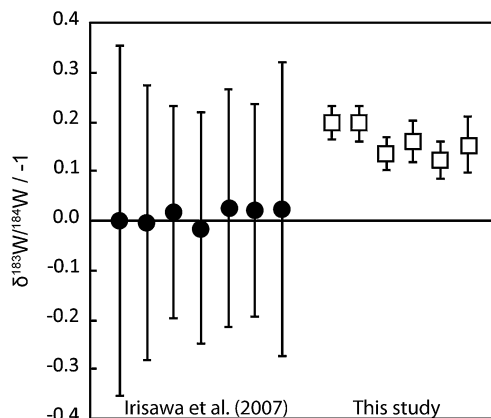


Fig. 6 Comparison of the measured $\delta^{184}\text{W}/^{183}\text{W}$ for Gibeon (IVA iron meteorite) with data from the literature. The black dots are values from Irisawa (2007) in which 2SD errors were recalculated from the reported SE errors. The open squares are values obtained in the present study. The error bars are within-run statistics (2SD) on the raw ratios.

average value for Gibeon in both sets of data might be due to an incomplete recovery of the tungsten fraction in the previous study, as presented in Fig. 3: if the elution tail is not fully recovered, the measured isotope signature is indeed too light.

5.5 Natural samples

Terrestrial volcanic and ultrabasic rock standards (AGV-1, AGV-2, BCR-1, BE-N, G2, PCC-1 and W1) as well as extraterrestrial materials (Allende, Dhajala and Gibeon meteorites) have been analyzed. Results are presented in Table 5. In Fig. 7A, data for terrestrial samples plot on mass dependent isotope fractionation lines, but this is not the case for extraterrestrial samples (Fig. 7B). For the latter, the abundance of radiogenic ^{182}W depends on the radioactive decay of ^{182}Hf , hence the $\delta^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ may be lower or higher than expected for a pure mass dependent fractionation. Besides, nucleosynthetic anomalies in meteorites may also modify the isotope pattern for $\delta^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ and $\delta^{186}\text{W}/^{184}\text{W}$. Such anomalies have not been corrected here, and may explain that the fractionation patterns do not intercept the x-axis at mass 183 in Fig. 7B. Small-uncorrected nucleosynthetic anomalies may also explain that uncertainties (2SD) calculated for extraterrestrial samples are somewhat higher than for terrestrial samples. In the $\delta^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ vs. $\delta^{186}\text{W}/^{184}\text{W}$ diagram (*i.e.* without considering ^{182}W), all natural samples – including meteorites – plot on a mass dependent fractionation line (Fig. 8). As shown in Fig. 9, replicate measurements perfectly agree with each other. This figure also demonstrates that some W isotope variability exists between natural samples: the mass-dependent fractionations observed in the terrestrial samples vary from -0.05 to $+0.37\delta$ amu^{-1} . Peridotites present the lightest signature on average ($-0.05 \pm 0.10\delta$ amu^{-1}); the basaltic samples (BE-N, BCR-1, W1) all show a very homogeneous signature ranging from $+0.09$ to $+0.14\delta$ amu^{-1} (average: $+0.11 \pm 0.06\delta$ amu^{-1}). Andesitic rocks AGV-1 and AGV-2 display the heaviest signatures ($+0.23$ and

Table 5 W stable isotope data for terrestrial reference materials and meteorites. Results are internally normalized to $^{178}\text{Hf}/^{179}\text{Hf} = 2.00287^{.36}$ AGV-1 and AGV-2: andesite; G2: granite; PCC-1: peridotite; W1: diabase; BCR1 and BE-N: basalts. The column on the right displays the weighted mean of the measured δamu^{-1} relevant to the sample (i.e. we did not take the $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ ratio into account for meteorite samples). 2SD of individual samples refers to two internal analytical errors; 2SD of the mean was calculated as the deviation about the mean. The error associated with the mean value of a population is calculated as 2SE

	$\delta^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$	2SD	$\delta^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$	2SD	$\delta^{186}\text{W}/^{184}\text{W}$	2SD	$\delta(2/4)$ (amu $^{-1}$)	2SD	$\delta(3/4)$ (amu $^{-1}$)	2SD	$\delta(6/4)$ (amu $^{-1}$)	2SD	δamu^{-1}	2SD
AGV-1	−0.48	0.12	−0.27	0.05	0.58	0.29	0.24	0.06	0.27	0.05	0.29	0.15	0.27	0.05
	−0.37	0.13	−0.18	0.06	0.44	0.31	0.19	0.07	0.18	0.06	0.22	0.16	0.20	0.04
	−0.44	0.10	−0.23	0.07	0.54	0.28	0.22	0.05	0.23	0.07	0.27	0.14	0.24	0.05
	−0.40	0.14	−0.19	0.05	0.46	0.32	0.20	0.07	0.19	0.05	0.23	0.16	0.21	0.04
	−0.50	0.12	−0.24	0.06	0.46	0.30	0.25	0.06	0.24	0.06	0.23	0.15	0.24	0.02
Mean													0.23	0.02
AGV-2	−0.75	0.14	−0.37	0.06	0.76	0.31	0.37	0.07	0.37	0.06	0.38	0.16	0.37	0.01
	−0.71	0.12	−0.38	0.05	0.66	0.27	0.36	0.06	0.38	0.05	0.33	0.14	0.36	0.05
	−0.66	0.14	−0.36	0.05	0.76	0.26	0.33	0.07	0.36	0.05	0.38	0.13	0.36	0.05
	−0.74	0.08	−0.38	0.06	0.70	0.36	0.37	0.04	0.38	0.06	0.35	0.18	0.37	0.03
	−0.62	0.12	−0.33	0.07	0.76	0.32	0.31	0.06	0.33	0.07	0.38	0.16	0.34	0.07
Mean													0.36	0.01
G2	−0.06	0.10	0.06	0.06	−0.06	0.25	0.03	0.05	−0.06	0.06	−0.03	0.13	−0.02	0.09
	−0.05	0.12	0.02	0.05	−0.11	0.39	0.02	0.06	−0.02	0.05	−0.06	0.20	−0.02	0.08
	0.00	0.08	0.01	0.05	−0.02	0.34	0.00	0.04	−0.01	0.05	−0.01	0.17	−0.01	0.01
	0.04	0.14	0.03	0.06	−0.06	0.34	−0.02	0.07	−0.03	0.06	−0.03	0.17	−0.03	0.01
	−0.06	0.12	0.00	0.06	−0.08	0.28	0.03	0.06	0.00	0.06	−0.04	0.14	0.00	0.07
Mean													−0.02	0.01
PCC-1	0.11	0.18	0.09	0.10	−0.02	0.36	−0.05	0.09	−0.09	0.10	−0.01	0.18	−0.05	0.08
	0.16	0.20	0.12	0.12	−0.22	0.40	−0.08	0.10	−0.12	0.12	−0.11	0.20	−0.10	0.04
	0.00	0.16	0.00	0.14	−0.04	0.42	0.00	0.08	0.00	0.14	−0.02	0.21	−0.01	0.02
Mean													−0.05	0.03
W1	−0.17	0.14	−0.04	0.06	0.32	0.34	0.08	0.07	0.04	0.06	0.16	0.17	0.09	0.12
	−0.16	0.13	−0.08	0.04	0.21	0.35	0.08	0.07	0.08	0.04	0.10	0.18	0.09	0.02
	−0.14	0.12	−0.09	0.05	0.20	0.38	0.07	0.06	0.09	0.05	0.10	0.19	0.09	0.03
	−0.16	0.14	−0.07	0.07	0.18	0.30	0.08	0.07	0.07	0.07	0.09	0.15	0.08	0.02
	−0.18	0.16	−0.10	0.07	0.14	0.34	0.09	0.08	0.10	0.07	0.07	0.17	0.09	0.03
Mean													0.09	0.01
BCR-1	−0.24	0.12	−0.12	0.05	0.31	0.22	0.12	0.06	0.12	0.05	0.16	0.11	0.13	0.05
	−0.24	0.12	−0.13	0.04	0.30	0.27	0.12	0.06	0.13	0.04	0.15	0.14	0.13	0.03
	−0.20	0.10	−0.10	0.06	0.24	0.26	0.10	0.05	0.10	0.06	0.12	0.13	0.11	0.02
	−0.32	0.12	−0.14	0.05	0.34	0.28	0.16	0.06	0.14	0.05	0.17	0.14	0.16	0.03
	−0.24	0.14	−0.15	0.07	0.34	0.26	0.12	0.07	0.15	0.07	0.17	0.13	0.15	0.05
Mean													0.14	0.01
BE-N	−0.18	0.08	−0.11	0.03	0.19	0.45	0.09	0.04	0.11	0.03	0.10	0.23	0.10	0.02
	−0.14	0.06	−0.09	0.03	0.26	0.50	0.07	0.03	0.09	0.03	0.13	0.25	0.10	0.06
	−0.20	0.10	−0.10	0.02	0.18	0.38	0.1	0.05	0.10	0.02	0.09	0.19	0.10	0.01
	−0.22	0.08	−0.10	0.04	0.18	0.42	0.11	0.04	0.10	0.04	0.09	0.21	0.10	0.02
	−0.14	0.06	−0.09	0.04	0.16	0.38	0.07	0.03	0.09	0.04	0.08	0.19	0.08	0.02
Mean													0.09	0.01
Allende	−0.82	0.06	−0.36	0.02	0.58	0.29	0.41	0.03	0.36	0.02	0.29	0.14	0.33	0.10
	−0.81	0.05	−0.35	0.02	0.55	0.30	0.40	0.03	0.35	0.02	0.28	0.15	0.32	0.10
	−0.81	0.06	−0.36	0.03	0.56	0.26	0.41	0.03	0.36	0.03	0.28	0.13	0.32	0.11
Mean													0.32	0.03
Dhajala	−0.51	0.08	−0.16	0.03	0.15	0.36	0.25	0.04	0.16	0.03	0.07	0.18	0.12	0.13
	−0.56	0.08	−0.19	0.03	0.21	0.37	0.28	0.04	0.19	0.03	0.10	0.19	0.15	0.13
Mean													0.13	0.05
Gibeon	−0.70	0.08	−0.20	0.03	0.51	0.60	0.35	0.04	0.20	0.03	0.25	0.30	0.23	0.07
	−0.73	0.06	−0.20	0.04	0.23	0.37	0.37	0.03	0.20	0.04	0.12	0.19	0.16	0.11
	−0.60	0.07	−0.13	0.03	0.36	0.51	0.30	0.04	0.13	0.03	0.18	0.26	0.16	0.07
	−0.61	0.08	−0.17	0.04	0.32	0.42	0.30	0.04	0.17	0.04	0.16	0.21	0.17	0.01
	−0.58	0.09	−0.12	0.04	0.33	0.73	0.29	0.05	0.12	0.04	0.16	0.37	0.14	0.06
	−0.53	0.09	−0.15	0.06	0.22	0.75	0.27	0.05	0.15	0.06	0.11	0.38	0.13	0.06
Mean													0.16	0.02

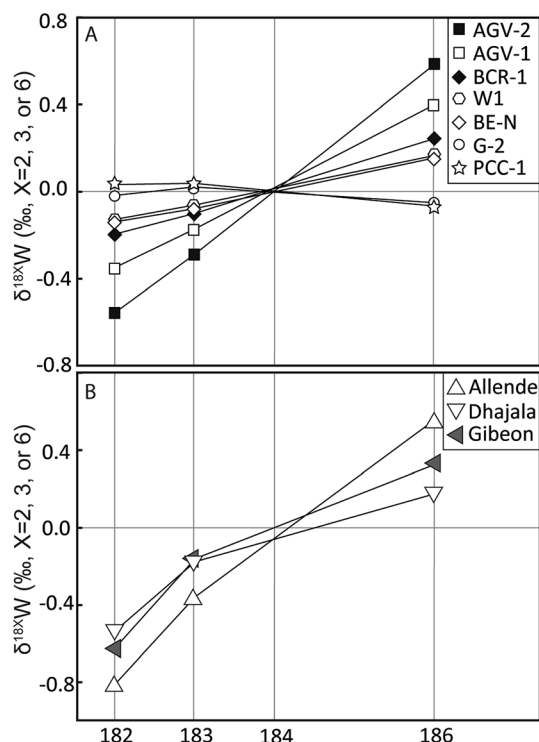


Fig. 7 Measured $\delta^{184}\text{W}$ ($X = 2, 3$, or 6) reported as a function of the mass. For clarity, error bars were not reported in this figure but can be found in Table 5. (A) Data for terrestrial samples (rock standards: andesite (AGV-1, AGV-2), basalt (BCR-1, BE-N), diabase (W1), granite (G-2) and peridotite (PCC-1)). (B) Data for meteorite samples (ordinary chondrite: Dhajala (H3.8); carbonaceous chondrite: Allende (CV3); and iron meteorite: Gibeon (IVA)).

$+0.36\delta \text{ amu}^{-1}$) while granite G2 presents a lighter signature ($-0.02 \pm 0.06\delta \text{ amu}^{-1}$) undistinguishable from the NIST SRM 3163 standard. This isotope variability opens a new field of

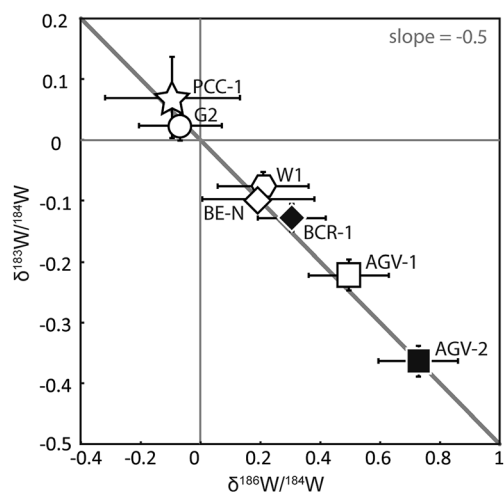


Fig. 8 Mass-dependent fractionation of W isotopes in mafic and ultramafic rock samples. In a three isotope diagram, the samples fall on the theoretical mass-dependent fractionation line (grey line). The symbols correspond to the weighted average and the propagated error (2SD). The symbols are the same as in Fig. 7.

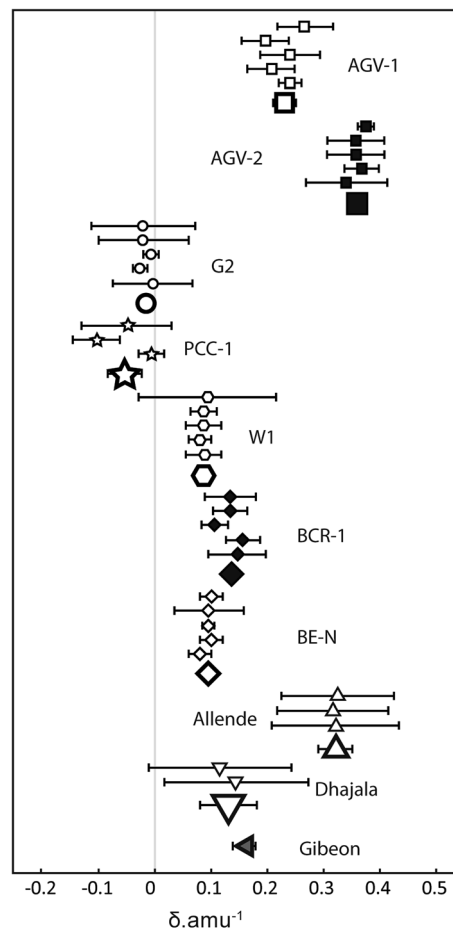


Fig. 9 Mean values of the mass-dependent fractionation of W isotopes in terrestrial and extraterrestrial samples. Each sample has been measured 2 to 6 times. Replicates for Gibeon are presented in Fig. 6 ($\delta^{184}\text{W}/^{183}\text{W}$). The reported error bars correspond to two standard deviations from the mean value ($\delta \text{ amu}^{-1}$) for each measured sample. The larger symbols represent the mean of the measurements for each rock and their error bars correspond to 2SE (two standard errors) about the mean value $\delta \text{ amu}^{-1}$ for all the measured samples of the rock.

investigations and confirms the potential of W stable isotope fractionation to trace and apprehend geological processes.

6 Conclusions

A new method has been set up to analyze W stable isotopes. This protocol, based on a one-step anion-exchange chromatography, is suitable for a large variety of geological matrices. The procedure yield is $99.8 \pm 1.2\%$. The NIST SRM 3163 standard solution (with or without a rock matrix) processed through the ion-exchange resin showed no mass-dependent isotope fractionation within error. Hafnium, more specifically the $^{178}\text{Hf}/^{179}\text{Hf}$ ratio, was used as an internal standard to correct the instrumental mass bias. Alternatively, the $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ ratio may also be used even if the uncertainties on the normalized values are then slightly larger. Tungsten stable isotope measurements performed with the last generation *Neptune Plus* MC-ICPMS

equipped with Jet cones are 10 to 20 times more sensitive than those reported in previous studies with other instruments.

Our new method was applied to terrestrial and extraterrestrial samples: they present various and distinct stable isotope signatures. Even if the measured W mass dependent isotope fractionation is in most cases $<0.5\delta \text{ amu}^{-1}$, the variations are clearly resolvable from the standard value within uncertainties. Thus, the present study confirms the potential of W stable isotopes to trace geological processes.

Acknowledgements

We are grateful to P. Télouk for maintaining the ICPMS instruments well. We also acknowledge the MNHN (Paris) for providing meteorite samples. Last but not least, we thank the two anonymous reviewers for their advice and comments that helped improving the manuscript. This work was supported by the French National Program of Planetology (PNP).

References

- 1 C. Burkhardt, T. Kleine, B. Bourdon, H. Palme, J. Zipfel, J. M. Friedrich and D. S. Ebel, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, **72**, 6177–6197.
- 2 T. Kleine, K. Mezger, H. Palme, E. Scherer and C. Münker, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, **69**, 5805–5818.
- 3 A. Markowski, Ph.D. thesis, ETH Zürich, 2006.
- 4 A. Markowski, I. Leya, G. Quitté, K. Ammon, A. N. Halliday and R. Wieler, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, **250**, 104–115.
- 5 A. Markowski, G. Quitté, T. Kleine, A. Halliday, M. Bizzarro and A. Irving, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, **262**, 214–229.
- 6 A. Markowski, G. Quitté, A. Halliday and T. Kleine, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, **242**, 1–15.
- 7 G. Quitté and J.-L. Birck, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2004, **219**, 201–207.
- 8 T. Schulz, C. Münker, K. Mezger and H. Palme, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, **74**, 1706–1718.
- 9 T. Schulz, C. Münker, H. Palme and K. Mezger, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, **280**, 185–193.
- 10 C. Burkhardt, T. Kleine, N. Dauphas and R. Wieler, *Astrophys. J.*, 2012, **753**, L6.
- 11 K. Irisawa, Q.-Z. Yin and T. Hirata, *Geochem. J.*, 2009, **43**, 395–402.
- 12 L. Qin, N. Dauphas, M. Wadhwa, A. Markowski, R. Gallino, P. E. Janney and C. Bouman, *Astrophys. J.*, 2008, **674**, 1234–1241.
- 13 L. Qin, N. Dauphas, M. Wadhwa, J. Masarik and P. E. Janney, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, **273**, 94–104.
- 14 A. Scherstén, T. Elliott, C. Hawkesworth, S. Russell and J. Masarik, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, **241**, 530–542.
- 15 T. S. Kruijer, P. Sprung, T. Kleine, I. Leya, C. Burkhardt and R. Wieler, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, **99**, 287–304.
- 16 T. Kleine, M. Touboul, J. A. Van Orman, B. Bourdon, C. Maden, K. Mezger and A. N. Halliday, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, **270**, 106–118.
- 17 G. Quitté, J. Birck and C. J. Allègre, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2000, **184**, 83–94.
- 18 D.-C. Lee, A. N. Halliday, S. J. Singletary and T. L. Grove, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, **288**, 611–618.
- 19 M. Touboul, T. Kleine, B. Bourdon, J. A. Van Orman, C. Maden and J. Zipfel, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, **284**, 168–178.
- 20 G. Quitté, J.-L. Birck, F. Capmas and C. J. Allègre, *Geostand. Geoanal. Res.*, 2002, **26**, 149–160.
- 21 M. Touboul and R. J. Walker, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2011, **309**, 109–117.
- 22 W. Abouchami, S. J. G. Galer, T. J. Horner, M. Rehkämper, F. Wombacher, Z. Xue, M. Lambelet, M. Gault-Ringold, C. H. Stirling, M. Schönbächler, A. E. Shiel, D. Weis and P. F. Holdship, *Geostand. Geoanal. Res.*, 2013, **37**, 5–17.
- 23 F. Wombacher, M. Rehkämper, K. Mezger, C. Münker and A. Bischoff, *Goldschmidt Conf. Abstr.*, 2002.
- 24 F. Wombacher, M. Rehkämper, K. Mezger, A. Bischoff and C. Münker, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, **72**, 646–667.
- 25 F. Wombacher, M. Rehkämper, K. Mezger and C. Münker, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, **67**, 4639–4654.
- 26 C. Burkhardt, R. C. Hin, T. Kleine and B. Bourdon, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2014, **391**, 201–211.
- 27 S. G. Nielsen, M. Rehkämper, D. Porcelli, P. Andersson, A. N. Halliday, P. W. Swarzenski, C. Latkoczy and D. Günther, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, **69**, 2007–2019.
- 28 S. G. Nielsen, M. Goff, S. P. Hesselbo, H. C. Jenkyns, D. E. LaRowe and C.-T. A. Lee, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, **75**, 6690–6704.
- 29 S. G. Nielsen, L. E. Wasylenko, M. Rehkämper, C. L. Peacock, Z. Xue and E. M. Moon, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, **117**, 252–265.
- 30 M. Rehkämper, M. Frank, J. R. Hein, D. Porcelli, A. Halliday, J. Ingri and V. Liebetrau, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, **197**, 65–81.
- 31 K. Irisawa and T. Hirata, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, **21**, 1387.
- 32 A. Makishima and E. Nakamura, *Geostand. Geoanal. Res.*, 1999, **23**, 137–148.
- 33 R. Tanaka, A. Makishima, H. Kitagawa and E. Nakamura, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 1458.
- 34 N. Shirai and M. Humayun, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 1414.
- 35 L. Qin, N. Dauphas, P. E. Janney and M. Wadhwa, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 3148–3154.
- 36 K. J. R. Rosman and P. D. P. Taylor, *Pure Appl. Chem.*, 1998, **70**, 217–235.
- 37 I. Leya, H. Lange, S. Neumann, R. Wieler and R. Michel, *Meteorit. Planet. Sci.*, 2000, **35**, 259–286.
- 38 N. Wittig, M. Humayun, A. D. Brandon, S. Huang and I. Leya, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2013, **361**, 152–161.
- 39 T. Schulz, C. Münker and S. T. M. Peters, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2013, **362**, 246–257.
- 40 K. Irisawa, Ph.D. thesis, Tokyo Institute of Technology, 2007.

Annexe 7 : Article soumis à EPSL, présentant l'étude de la météorite de Tafassasset

**Tafassasset:
evidence of early incipient differentiation
on a metal-rich chondritic parent body**

Thomas Breton
Ghyslaine Quitté
Michael J. Toplis
Marc Monnereau
Jean-Louis Birck
Christa Göpel
Cyril Charles

*Publié
EPSL 2015*



Tafassasset: Evidence of early incipient differentiation on a metal-rich chondritic parent body



Thomas Breton^{a,*,1}, Ghylaine Quitté^a, Michael J. Toplis^b, Marc Monnereau^b, Jean-Louis Birck^c, Christa Göpel^c, Cyril Charles^d

^a Laboratoire de Géologie de Lyon, Ecole normale supérieure de Lyon, Université Lyon1, CNRS, UMR 5276, 46 allée d'Italie, F-69364 Lyon cedex, France

^b Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie, Observatoire Midi-Pyrénées, Université Toulouse 3, CNRS, UMR 5277, 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

^c Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot, CNRS, UMR 7154, 1 rue Jussieu, F-75238 Paris, France

^d Institut de Génétique Fonctionnelle de Lyon, team EDVD, Ecole normale supérieure de Lyon, Université Lyon1, CNRS, UMR 5242, 46 allée d'Italie, F-69364 Lyon, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 April 2014

Received in revised form 15 April 2015

Accepted 1 June 2015

Available online xxxx

Editor: T. Elliott

Keywords:

^{182}Hf – ^{182}W systematics

nucleosynthetic anomalies

micro-computed tomography

metal–silicate differentiation

early solar system

metal-rich chondrite

ABSTRACT

Tafassasset is a primitive meteorite, the origin of which is still debated. Its possible relationship to either the CR chondrites – considered among the most primitive meteorites – or the brachinites – complex primitive achondrites – makes it an interesting sample for studying the initial stages of planetary accretion and differentiation in the early solar system. Here, we report tungsten (W) isotope data for bulk rock samples as well as for mineral fractions from Tafassasset, along with micro-computed tomography of a piece of the meteorite. Silicates show mass-independent W isotope anomalies, while the metal phase does not. These nucleosynthetic anomalies are interpreted as reflecting the presence of SiC presolar grains in the matrix of the meteorite, carrying *s-process* ^{184}W . After correction of the nucleosynthetic anomalies, a correlation is observed between the $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ isotope compositions and the Hf/W ratios of the different fractions. A ^{182}Hf – ^{182}W age of ca. 2.9 Ma after CAIs is inferred from the ^{182}Hf – ^{182}W chronometer, slightly older than other estimates based on the ^{53}Mn – ^{53}Cr , ^{26}Al – ^{26}Mg , and Pb/Pb chronometers, but consistent with the difference in closure temperatures of the different isotopic systems. Numerical modeling of the thermal evolution of Tafassasset indicates accretion of a parent-body less than ~50 km in diameter, ≤ 1 Ma after the formation of CAIs, at a time when short-lived radio-nuclides induced metal–silicate separation and partial melting of the silicates with extraction of a basaltic component. According to our new data, Tafassasset may represent an inner part of a CR-like parent body, with a differentiation history similar to, but less severe than, that of brachinites.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Understanding the initial stages of planetary formation and differentiation, in particular the extent and timing of metal–silicate segregation, is crucial to constraining the early evolution of planetary embryos. The Tafassasset meteorite is of interest in this respect as it shows evidence for incipient melting, is metal-rich, but at the same time displays a clear excess of ^{54}Cr which is a typical signature of carbonaceous chondrites (Trinquier et al., 2007). Tafassasset is thought to be related to the pristine metal-

rich CR chondrites (Bourot-Denise et al., 2002; Bunch et al., 2008; Göpel et al., 2009, 2011; Russell et al., 2002), although others argue in favor of a metal-rich brachinite (Gardner et al., 2007; Gardner-Vandy et al., 2012; Nehru et al., 2003, 2010; Zipfel et al., 2002). Tafassasset also presents no evidence of aqueous alteration (Bourot-Denise et al., 2002; Breton et al., 2012; Russell et al., 2002; Zipfel et al., 2002), potentially simplifying interpretation of chronometric data compared to the case of the CR-chondrites (Breton et al., 2012; Quitté et al., 2010). On the other hand, Tafassasset experienced significant heating, in contrast to CR chondrites (Bourot-Denise et al., 2002).

We used the short-lived ^{182}Hf – ^{182}W isotopic system, ideally suited to establish the chronology of metal–silicate partitioning. This chronometer ($t_{1/2}(^{182}\text{Hf}) = 8.90 \pm 0.09$ Ma, Vockenhuber et al., 2004) relies on the distinct geochemical behavior of Hf and W during metal segregation. Hafnium (lithophile) is retained in the

* Corresponding author.

E-mail address: thomas.breton@ens-lyon.org (T. Breton).

¹ Present address: Thermo Fisher Scientific, 16 avenue du Québec, BP 30210, F-91941 Courtaboeuf Cedex, France.

silicates whereas W (moderately siderophile) is partitioned into the metal fraction, even though a small fraction remains in the silicates. Despite the abundance of metal in CR chondrites (~7 vol%; e.g. Weisberg et al., 1995) and their very pristine chemical characteristics, very few ^{182}Hf – ^{182}W analyses have been performed so far on these meteorites. Quitté et al. (2010) analyzed separate phases in three CR2 chondrites and found a ^{182}Hf – ^{182}W age of 5–7 Ma after CAIs for two of them that were moderately altered, and an apparent age of ca. 55 Ma for Renazzo, severely weathered. This latter value was interpreted as reflecting the aqueous alteration on the Renazzo parent body, as W may become mobile during aqueous alteration, hence disturbing the ^{182}Hf – ^{182}W chronometer (Breton et al., 2012; Quitté et al., 2010). Although Bland et al. (2009) proposed that the alteration in carbonaceous chondrites is isochemical, the large-scale alteration veins (Jilly and Huss, 2012; Jilly et al., 2013) strongly suggest a loss of soluble elements.

In this context, we have chosen to focus on Tafassasset: large, weakly altered, metal-rich primitive meteorite, in contrast to CR3 chondrites that are rare and small, making destructive ^{182}Hf – ^{182}W studies unfeasible. In this paper, we present ^{182}Hf – ^{182}W dating for Tafassasset that allows us to constrain the thermal history of this sample. We discuss the formation and percolation of Fe–S and silicate liquids in Tafassasset's parent body and numerically model the thermal history of the parent-body, providing constraints on the time of accretion and body size. The potential affinity of Tafassasset to either brachinites or CR chondrites is then addressed.

2. Sample description

Tafassasset has first been described by Bourot-Denise et al. (2002) as an anomalous CR chondrite because of its metal content (about 10 vol%), the presence of relict chondrules with metal coating and because of its isotopic composition. Indeed, oxygen (Bourot-Denise et al., 2002; Gardner-Vandy et al., 2012; Russell et al., 2002) and Cr (Göpel et al., 2009) isotope data argue in favor of a link between Tafassasset and the CR group. However, unlike the other CRs, Tafassasset is metamorphosed (hence “anomalous”). Other studies present this meteorite as a primitive achondrite similar to brachinites in mineral compositions and texture (Gardner et al., 2007; Gardner-Vandy et al., 2012; Nehru et al., 2003, 2010; Zipfel et al., 2002). Indeed, Tafassasset shows fractionated refractory lithophile element patterns compared to CR chondrites, an abundance of siderophile elements 1.2 to 2.3 times higher than chondritic, and low Zn concentrations (Zipfel et al., 2002). Moreover, a modal composition of Tafassasset (without metal) is similar to that of Brachina (Nehru et al., 2003).

The exposure age of Tafassasset based on ^{21}Ne data is 76 Ma (Patzert et al., 2003), much longer than those of CR chondrites (6 to 9 Ma, Bischoff et al., 1993). The radiogenic concentration of ^{129}Xe also supports a link with brachinites, but analytical uncertainty is high: 20% (Patzert et al., 2003). Still, the low abundance of heavy noble gases is consistent with Tafassasset being an equilibrated sample. Patzert et al. (2003) suggest that the measured high exposure age of Tafassasset and low $^{36}\text{Ar}/^{132}\text{Xe}$ ratio may be due to thermal processing of a CR chondrite, which may reconcile the different observations. The classification of Tafassasset thus remains uncertain.

Tafassasset is constituted of highly homogeneous FeO-rich olivine and pyroxene, and metal (kamacite + martensite, taenite + martensite cores; Gardner et al., 2007; Russell et al., 2002), as well as accessory phases including chromite, plagioclase, phosphate, and abundant troilite (Bourot-Denise et al., 2002; Gardner et al., 2007). The metal, interstitial, appears to have crystallized after the other phases (Fig. 1). Two distinct lithologies are observed (Bourot-Denise et al., 2002; Nehru et al., 2010), both displaying equilibrated textures with 120° triple junctions

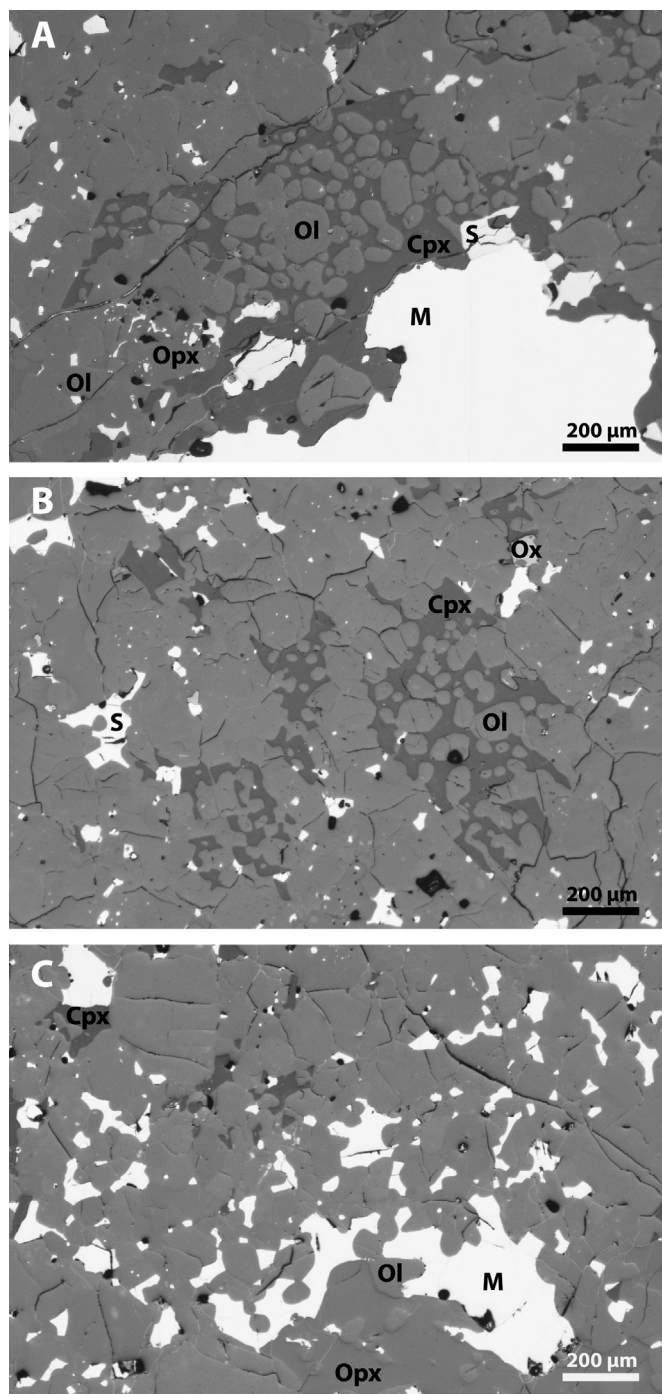


Fig. 1. Representative views of the studied Tafassasset sample. **A** – Large metal grain (M) associated with troilite (S), two pyroxenes (Opx and Cpx) with enclosed rounded poikilitic olivine (Ol). **B** – Poikilitic olivine (Ol) in clinopyroxene (Cpx), Fe-oxide (Ox) and interstitial troilite (S). **C** – The metal (M) typically appears interstitial between the rounded olivines (Ol) and showing plane metal-pyroxene (Opx and Cpx) interfaces.

(Nehru et al., 2003). One lithology consists of metal and poikilitic olivine enclosed in pyroxene interpreted as relict chondrules by Bourot-Denise et al. (2002). The other lithology, dominated by sub-hedral olivine with interstitial accessory phases, may represent the interchondrule matrix (Bourot-Denise et al., 2002). Tafassasset is not completely homogenized: some fragments are depleted in refractory lithophile and enriched in some siderophile elements (Nehru et al., 2003), whereas other fragments have a chondritic composition (Gardner-Vandy et al., 2012).

The Muséum National d'Histoire Naturelle (MNHN, Paris) provided two samples of the Tafassasset meteorite for this study, one for destructive analysis and another for non-invasive studies. The samples (7.5 g and 5 g) were characterized by large amounts of olivine and pyroxene crystals (Fig. 1), along with metal, rare plagioclase, sulfides, and other accessory minerals, similar to previous descriptions (Bourot-Denise et al., 2002; Gardner et al., 2007; Gardner-Vandy et al., 2012; Russell et al., 2002).

We confirm that textures appear equilibrated, with abundant 120° triple junctions, as described in the literature. Characteristic poikilitic textures are present, with olivine enclosed in larger low-Ca pyroxene crystals. No unequivocal relict chondrules were identified. Crushing the 7.5 g sample revealed the metal-rich opaque phase is interstitial between the silicate grains but does not form simple droplets. Instead, the metal and sulfide phases are interconnected, forming a 3D-network structure between the silicates. As the spatial distribution of metal within the sample may provide key information about its origin, micro computed tomography (micro CT) was performed on the second (5 g) specimen (see Section 3.4).

3. Methods

3.1. Sample preparation and digestion

The 7.5 g sample was dedicated to the destructive W-isotopes study. Fusion crust and any potential surface contamination were removed using a tungsten-free diamond-coated stainless steel tool before coarsely crushing in a corundum mortar. The magnetic fraction was separated using a hand magnet; the non-magnetic phase was further split into two distinct fractions using nylon sieves: <150 µm, >150 µm. A fraction rich in opaque minerals (oxides, sulfides) and a pure-silicate fraction were subsequently handpicked from the >150 microns separate. The samples were finally digested in a HF–HNO₃–HCl concentrated mixture (2:0.04:2 vol./vol./vol.) in Teflon pressure vessels in an oven at 145 °C for 4 days following the procedure described in Quitté et al. (2002).

After drying down the digested sample, the residue was taken up in 2 mL of 6N HCl overnight on a hotplate to get rid of the Ca- and Mg-fluoride precipitates. This step was repeated. When fluoride crystals still remained undissolved, 0.5 to 2 mL of a saturated H₃BO₃ solution were added for complete dissolution. An aliquot of 10 vol.% of the sample solution was saved for the concentration analyses. Tungsten, Hf, Ta and Re concentrations were measured: the samples were diluted so that Hf and W concentrations ranged between 0.01 and 10 ppb, and Rh was added as an internal standard at a concentration of 2 ppb.

3.2. Anion-exchange chromatography

The main aliquot (90% of the initial solution) was evaporated to dryness and 2 mL of 1N HF were added to the residue: after a few hours on a hotplate, white fluorides formed again. These were removed using a procedure adapted from Quitté et al. (2002) so that they do not precipitate during elution on the column. After centrifugation, the supernatant containing the matrix and a large fraction of the tungsten fluorides was transferred to a Teflon beaker while the precipitate was rinsed with 2 mL 1N HF and centrifuged again. The second supernatant, containing minor amounts of tungsten fluorides, was added to the first one and the precipitate was rinsed once more with 3 mL H₂O and centrifuged. The third supernatant, containing traces of tungsten fluorides, was added to the others, and 0.3 mL of 2% H₂O₂ was added. This resulted in 8.3 mL of a 0.6N HF–0.36% H₂O₂ solution that was loaded on a 1 mL column filled with AG1-X8 (200–400 mesh) anion-exchange resin conditioned with 5 mL 4N HCl–2N HF. Matrix elements were

washed out with 10 mL 1N HCl–2% H₂O₂. Tungsten was finally eluted with 12 mL 4N HNO₃–0.5N HF. The yield of this procedure, measured on several processed standards, was 99.8 ± 1.2%; note that trace amounts of Mo and Cd elute along with W but are not responsible for any isobaric interference with W and do not generate matrix effects (Qin et al., 2008). Fractions containing less than 2 ng W were measured using N-TIMS (Negative Thermo-Ionisation Mass Spectrometry). In this case, the fraction was further purified before isotope analysis, using the same protocol scaled-down (0.15 mL column). Typical procedure blanks were 50–90 pg.

3.3. Isotope analyses

The excess (or deficit) of radiogenic ¹⁸²W in terrestrial and extraterrestrial materials is expressed as ε¹⁸²W, which represents the ¹⁸²W/¹⁸⁴W-deviation of the sample relative to the standard in 10^{−4}:

$$\varepsilon^{182}\text{W} = \left(\frac{\left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right) \cdot 10^4$$

In the present study, the SRM NIST 3163 is used as standard. Epsilon values were calculated using ¹⁸⁶W/¹⁸⁴W = 0.927672 as the internal normalization ratio (Völkening et al., 1991).

Concentration measurement used for the isochron diagrams were performed with an Agilent 7500CX at ENS de Lyon. Calibration curves for Hf, W, Ta, Re and Os were measured independently (i.e. with separated solutions) with solutions ranging from 0.1 to 20 ppb. Concentration analyses were performed 5 times on each sample. Allende CV3 was analyzed as a natural standard. The Hf/W ratio for Allende was found to be consistent with that of carbonaceous meteorites (1.14 ± 0.07 against 1.12 ± 0.08; Kleine et al., 2004).

3.3.1. MC-ICPMS measurements

Tungsten-rich fractions containing more than 50 ng W correspond to the bulk samples and metal fractions (see Section 4). They were analyzed with a Nu Plasma Nu500-HR MC-ICPMS (Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer), equipped with a desolvating system nebulizer (DSN-100) at ENS de Lyon. A duplicate of the metal fraction (digestion of a new sample that went through the whole procedure independently) was also analyzed at ENS de Lyon with a Thermo Scientific NEPTUNE Plus MC-ICPMS equipped with Jet interface and a Cetac Aridus desolvating system.

A 50 ppb W standard solution measured with the Nu500-HR ICPMS yielded typical W total ion beam intensity around 4 V. A measurement consisted of two blocks of 20 cycles (5 s integration time), resulting in an internal error of ca. 0.12ε. Isobaric interferences due to Os on masses 184 and 186 were very small (Os/W < 4 × 10^{−6}) but nonetheless corrected for by monitoring ¹⁸⁹Os. The external reproducibility (2SD) of a 50 ppb standard solution over one session was about 0.3ε for ε^{182/184}W.

Using the Thermo Fisher Scientific Neptune Plus MC-ICPMS, the typical W total ion beam was around 12 V for a 20 ppb W standard solution. The typical internal error for two blocks of 20 cycles (5 s integration time) was 0.10ε. Isobaric Os interferences were corrected for by monitoring ¹⁸⁸Os, as the mass dispersion of the instrument and the cup positions prevented us from monitoring ¹⁸⁹Os. The external reproducibility (2SD) of a 20 ppb standard solution over one session was about 0.2ε for ε^{182/184}W.

3.3.2. N-TIMS measurements

The W-poor fractions, containing less than 2 ng and in most cases about 1 ng of pure tungsten, were analyzed with a Thermo Scientific TRITON TIMS (Thermo-Ionisation Mass Spectrometer) in

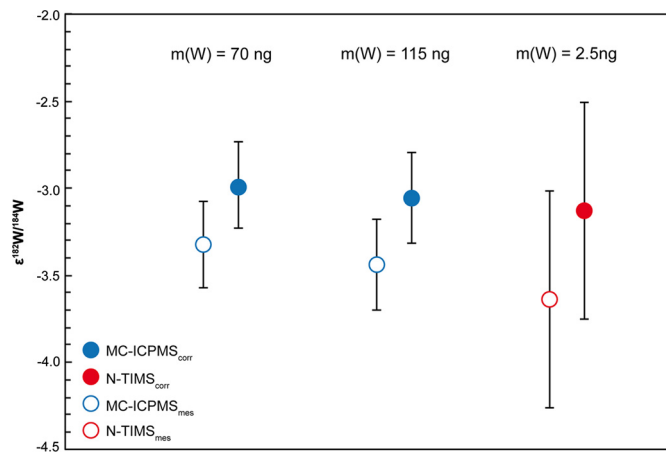


Fig. 2. Comparison of the $\varepsilon^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ values obtained by MC-ICPMS and by N-TIMS for three different bulk samples from Tafassasset. Both instruments yield data in agreement with each other within uncertainty. Note that N-TIMS has a much higher sensitivity that allows us to measure small amounts of W (1 to 2 ng) with confidence; however, this is close to the detection threshold, hence the large uncertainty. Error bars are 2SD. The subscript 'mes' refers to the measured data and 'corr' refers to the data corrected from nucleosynthetic anomalies (see Section 5.1).

negative mode at IPG Paris, following the procedure described in Quitté et al. (2002), even if samples were loaded on outgassed Pt filaments instead of Ir filaments. A $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--NaOH}$ mixture was added as an emitter. Tungsten was detected as WO_3^- . In order to enhance oxide formation, 5 mbars of oxygen were added to the source chamber of the mass spectrometer during the run. Tungsten isotope ratios were corrected from oxygen isotope composition considering standard abundances (Nier, 1950). Given the small amount of tungsten available for each analysis, signals of 70–120 mV (total W ion beam) were obtained for 1 ng samples, and up to 500 mV with 4–5 ng samples, which explains the large uncertainties (2SD) on the measured values; 1 ng loads of the NIST SRM 3163 tungsten standard yield an external reproducibility of $\sim 0.7\varepsilon$ for $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$.

Platinum di-oxide ions interfere with tungsten trioxide ions on masses 230 to 234, but the most important is on mass 230, corresponding to the main beam of ^{182}W trioxide and ^{198}Pt dioxide (the Faraday cup at mass 230 collects $^{182}\text{W}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{194}\text{Pt}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{195}\text{Pt}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{196}\text{Pt}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{196}\text{Pt}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ and $^{198}\text{Pt}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$). To correct these interferences PtO_2^- was monitored on masses 226, 227 and 228. The Pt signal itself was very low: the beam intensity was typically around 50 μV on mass 226 ($^{192}\text{Pt}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ and $^{194}\text{Pt}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$). This corresponds to a correction of $\sim 11 \mu\text{V}$ on mass 230. Rhenium interferences were not monitored during the run; instead, absence of Re in the sample loads was checked by mass scans before W measurements were performed.

Note that the MC-ICPMS and N-TIMS measurements for bulk samples are consistent within uncertainties (Fig. 2).

3.4. Micro-computed tomography

In order to characterize the spatial distribution of the metal in Tafassasset, we performed X-Ray Micro-Computed Tomography (Micro-CT) using a Phoenix Nanotom S X-Ray microtomograph at UMS 3444, Lyon. The second sample of Tafassasset ($\sim 1 \text{ cm}$ in diameter) was scanned using an X-Ray source at 150 kV. Despite its large size, we were able to image the whole sample with isotropic voxels of $9.6 \mu\text{m}$. A second acquisition at higher resolution ($3.0 \mu\text{m}$ isotropic voxel size) focused on a region of interest at the periphery of the sample. The data were reconstructed using the *Phoenix datos|x 2* reconstruction software. The metal being much more opaque to X-rays than the silicates and the sulfides, the 3D-volume presents strong contrasts, allowing virtual extraction of

metallic elements from the meteorite and consideration of their geometry and volume. We used the VGStudio MAX 2.1 software to extract virtual slices, and to reconstruct the 3D-structure of the sample and its regions of interest.

4. Results

4.1. Microtomography results

The proportion of metal (voxels in the metal relative to the voxels of the whole meteorite sample) was estimated to be 9–10 vol%. This is similar to the value of 8–10 vol% from Bourrot-Denise et al. (2002) and Nehru et al. (2003). Most metallic features from the same section are interconnected in 3D and define a network (Fig. 3). Generally speaking, these networks are made of thick metal nuggets (up to 1 mm), linked by metal veins of 10–500 microns (Fig. 4). Only a few shapeless, isolated droplets were observed.

4.2. Concentrations and elemental ratios

Tungsten concentrations vary from less than 5 ppb for the pure silicates to ~ 800 ppb for the pure metal phase (Table 1). The bulk W concentration for Tafassasset ranges from 250 to 350 ppb depending on the mineralogy of the sub-sample. This variability is explained by the cm-scale heterogeneity of the meteorite. Our value, higher than the concentrations reported by Wasson and Kallemeyn (1988) for carbonaceous chondrites (CC: 100 to 190 ppb), can be explained by the high abundance of metal (~ 10 vol%) relative to other CCs. Indeed, the latter contain from 0.01 vol% (CI) to 8 vol% (CR) Fe–Ni metal (Scott and Krot, 2006). Metal-rich CH-chondrites (20 vol% metal) and CB-chondrites (60 to 70 vol% metal) accordingly display high W abundances: ~ 300 ppb in CHs (Kleine et al., 2005), comparable to Tafassasset, and from 0.3 to 1.3 ppm in CBs (Campbell et al., 2002). Brachinites have only traces of metal (Nehru et al., 2003) and lower W contents (~ 90 ppb; Nehru et al., 1983).

The Hf/W ratios vary from $(0.1 \pm 1.2) \times 10^{-3}$ for the metal, to 32.3 ± 1.2 for the pure silicates (Table 1). The bulk value ranges from 0.29 ± 0.01 to 0.33 ± 0.02 .

Leya et al. (2000) showed that cosmogenic effects (neutron capture reactions by Ta atoms during exposure to galactic cosmic rays and subsequent β -decay of ^{182}Ta to ^{182}W) could modify the W isotopic composition of silicates. The effect is significant for Ta/W > 0.22 (Leya et al., 2000) and long exposure ages of the sample. Therefore, the Ta/W ratios were measured for the various mineral fractions (Table 1). Tafassasset exposure age is 76 Ma (Patzner et al., 2003) and Ta/W > 0.22 for all fractions but the bulk rocks and the metal fractions. In the metal, cosmogenic effects depend on Re content (Table 1) and exposure age (e.g. Markowski et al., 2006). Using the model for silicates (Leya et al., 2000) and a model for the metal (Markowski et al., 2006), cosmogenic effects are $< 0.3\varepsilon$ for the silicates and $< 0.1\varepsilon$ for the metal, i.e. within the uncertainties of our isotope data; nonetheless, the data presented in this paper take them into account.

4.3. Isotopic data

The mineral fractions display surprising values in ^{182}W . Normalizing the data to $^{186}\text{W}/^{184}\text{W} = 0.927672$ results in low $\varepsilon^{182}\text{W}$ (down to $-12.0 \pm 3.8\varepsilon$ in $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$), while the metal phase is enriched in ^{182}W relative to the origin of the CAI-isochron and depleted relative to the terrestrial standard ($-3.10 \pm 0.25\varepsilon$ to $-3.36 \pm 0.15\varepsilon$) (Table 1). The mineral fractions form a near linear array in the $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ vs. $^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}$ diagram (Fig. 4). However, the silicate-rich fractions also exhibit large $\varepsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ anomalies,

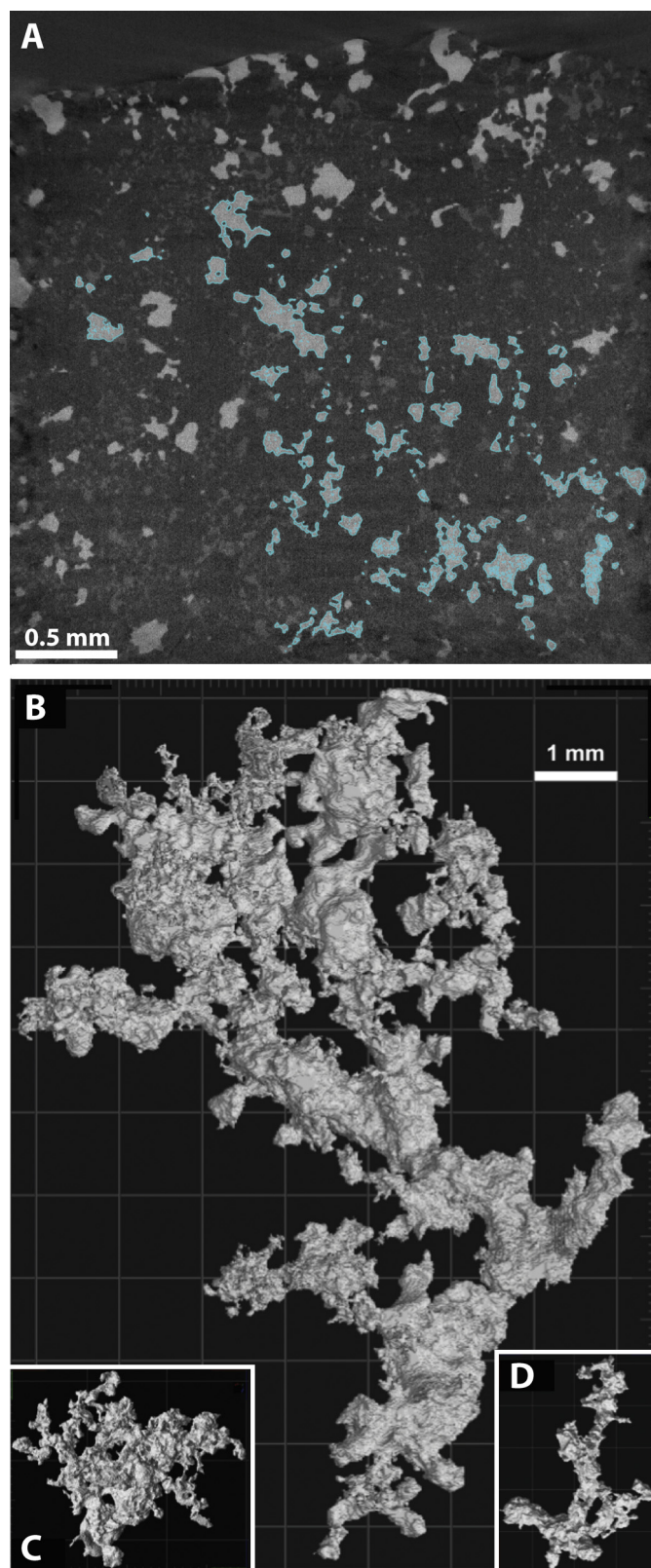


Fig. 3. **A** – Virtual 2D section of the Tafassasset meteorite. Light gray areas: metal; medium gray: sulfides; dark gray: silicates. The blue highlight around some metal grains emphasizes one single metal network. It represents the calculated shell of a single continuous metallic network. **B**, **C** and **D** – Examples of 3D metal networks virtually extracted from the Tafassasset meteorite. **B**, **C** and **D** are at the same scale. Voxel edge length: **B** 9.6 μm ; **C** 3.0 μm ; **D** 3.0 μm .

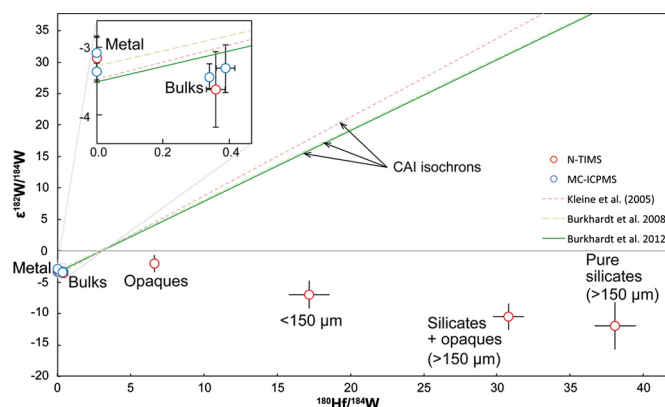


Fig. 4. Data are corrected for the cosmogenic effects and procedural blanks. The ^{182}W excesses appear to correlate with the $^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}$ ratios of the fractions. The CAI isochrons defined by [Kleine et al. \(2005\)](#) and [Burkhardt et al. \(2008, 2012\)](#) are also shown for reference.

from -0.17 to -22.5 ([Table 1](#)). These negative $\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ values are correlated with the $\epsilon^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ values ([Fig. 5](#)), suggesting the ^{182}W anomalies are not purely radiogenic.

5. Discussion

5.1. Nucleosynthetic anomalies

The $\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ values may be attributed to (1) analytical artifacts, (2) cosmogenic effects, or (3) nucleosynthetic anomalies. We expect analytical pitfalls, including interferences, to have no important effect on our sample's analysis as the terrestrial samples we analyzed with various matrices (basalt, peridotite, andesite and granite, see [Table 2](#)) have $\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ equal to zero within error. We also added NIST 3163 tungsten standard aliquots to matrices left after removal of their W content by the chemical procedure outlined above. The doped samples were processed through the full chemical separation procedure and analyzed. This test yielded isotopic compositions identical to that of the unprocessed standard ([Table 2](#)), also arguing against matrix effects. Moreover, the correlation between $\epsilon^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$, $\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ and Hf/W ratios is unlikely to be coincidental and confirms the absence of analytical artifacts. As discussed earlier (see [Section 4.2](#)), cosmogenic effects, expected to be $<0.3\epsilon$, cannot explain the data. Hence, the most likely explanation is nucleosynthetic effects.

Some $^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ anomalies were already observed in meteorites by [Qin et al. \(2008\)](#) for IVB iron meteorites, or by [Burkhardt et al. \(2012\)](#) in Murchison leachates. They are associated to an excess of ^{184}W interpreted as an excess of s-process component. In Tafassasset, the $\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ values are correlated to the amount of silicates in the different fractions, and inversely correlated with the metal abundance. The excess in ^{184}W can be related to the ^{54}Cr -excess observed by [Göpel et al. \(2009, 2011\)](#) in Tafassasset, even if no evidence exists thus far to support a common carrier phase. Such isotopic compositions may be the fossil signature of presolar grains ([Avila et al., 2012; Davis et al., 2009; Qin et al., 2011; Zinner et al., 2005](#)) condensed in AGB (Asymptotic Giant Branch) stars. The absence of W anomalies in the metal may be explained either by the metal coming from an isotopically distinct reservoir (i.e. the metal is an exogenous phase), or by dilution effect. Indeed, the W concentration is 40 times higher in the metal compared to silicates. A mass balance calculation, using a typical W concentration of 1300 ppm for SiC grains and typical ^{183}W -anomalies of -120‰ ([Avila et al., 2012](#)), shows that a concentration of 50 ppm of presolar SiC grains in the silicates of Tafassasset can explain the observed ^{184}W signature. This result is well within the range of 3–220 ppm of presolar grain contents observed in

Table 1

Concentrations and isotope ratios measured in the various mineral fractions. Hf and W concentrations are provided with an average uncertainty of 3 to 5%. $^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}$ ratios were calculated using the Hf/W elemental ratios ($^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W} = \text{Hf}/\text{W} \times 1.14$). Epsilon values were calculated using $^{186}\text{W}/^{184}\text{W} = 0.927672$ as the normalization ratio. Data are corrected for cosmogenic effects (Leya et al., 2000) and for procedural blanks. Note that most fractions present Re/W and Ta/W weight ratios small enough so that the correction for cosmogenic effects have no influence on the data within uncertainty (see text). Hence, only data presenting a Ta/W ratio higher than 0.22 have been corrected. Similarly, the small exposure age of the meteorite (76 Ma) implies negligible variations on the W isotope ratios within uncertainty, except those involving ^{182}W . Hence, only $\epsilon^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$ and $\epsilon^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ values have been corrected. Uncorrected data and data corrected from blanks are presented in Appendix A1. The errors reported here are propagated from the analytical errors. Nucleosynthetic anomalies clearly characterize the silicates as $\epsilon^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ values are distinct from $\epsilon^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$, and as $\epsilon^{184}\text{W}/^{183}\text{W}$ are non-zero.

Fraction	Hf (ppb)	W (ppb)	Re/W	Ta/W	$^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W}$	2SD	$\epsilon^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$	2SD	$\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$	2SD	$\epsilon^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$	2SD	n
MC-ICPMS													
Metal (Nu 500 HR)	0	807	0.25	0.0001	0	0.0012	–3.10	0.25	0.02	0.2	–3.02	0.3	3
Metal (Neptune Plus)	0	807	0.26	0.0001	0	0.0012	–3.36	0.15	–0.06	0.17	–3.08	0.15	4
Bulk 1	82.2	249	0.2	0.02	0.39	0.001	–3.32	0.18	–0.17	0.43	–1.77	0.25	3
Bulk 2	102	350	0.19	0.04	0.34	0.002	–3.44	0.18	–0.21	0.06	–1.76	0.26	3
N-TIMS													
Metal	0	807	0.25	0.0001	0	0.0012	–3.18	0.32	–0.02	0.27	–3.02	0.37	1
Bulk	96.7	312	0.19	0.03	0.36	0.001	–3.64	0.55	–0.28	0.62	–1.87	0.62	2
Pure-silicates > 150 μm	127	3.92	0	1.3	38.08	0.22	–12.0	3.8	–22.5	2.1	–6.37	4.2	1
Silicate + opaque	371	14.2	0	1.34	30.8	0.17	–10.5	2.1	–18.2	2.7	–5.68	3.6	2
< 150 μm	689	47.2	0	1.48	17.18	0.1	–7.07	2.21	–10.0	2.1	–3.61	2.6	2
Opaque	486	86.7	0	0.3	6.61	0.01	–2.14	1.41	–3.92	0.63	–1.13	0.53	2

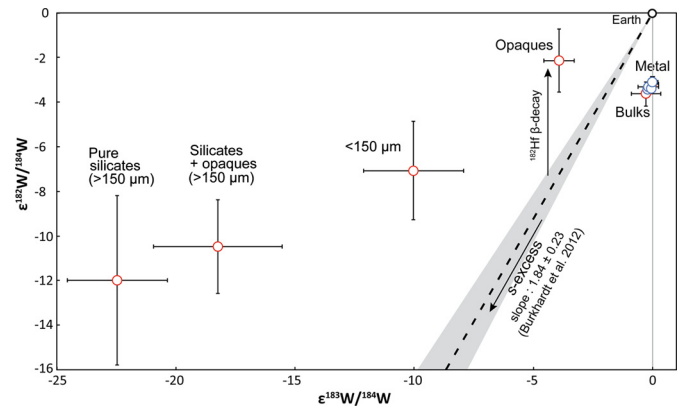


Fig. 5. Correlation between the ^{182}W -excess and the ^{183}W -excess in Tafassasset. ϵ values are calculated relative to $^{186}\text{W}/^{184}\text{W}$ using an internal normalization. The gray field represents the correction for the s-excess, derived from the slope measured by Burkhardt et al. (2012), and renormalized to $^{186}\text{W}/^{184}\text{W} = 0.927672$. The observed data in Tafassasset are thus a sum of several distinct signals, namely the ^{182}Hf decay to ^{182}W and the s-excess. In order to get chronological information, the data must be corrected for the nucleosynthetic signature.

CR chondrites (Floss and Stadermann, 2009; Leitner et al., 2012; Nagashima et al., 2004). If the metal phase of Tafassasset also contains 50 ppm presolar grains carrying nucleosynthetic anomalies, this would result in an observed $\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ of -0.02 , indistinguishable from the standard within uncertainty.

5.2. ^{182}Hf – ^{182}W age of Tafassasset

The linear patterns of the isotope composition of Tafassasset phases in Figs. 3 and 6 are mixing lines between two components with presumably distinct nucleosynthetic signatures. Thus, these lines have no chronological meaning and no age information can be directly inferred. To disentangle the possible radiogenic effects and the nucleosynthetic anomalies, the ^{182}W isotope data were corrected for the s-excess using the data of Burkhardt et al. (2012), which corresponds to correcting $\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ to 0 using a correlation line between $\epsilon^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ and $(\epsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W})_{\text{nucleo}}$ of slope 1.84 ± 0.23 (Table 3). After correction, the $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ ratios are correlated with the Hf/W elemental ratios of the different fractions. The best-fit line for Tafassasset is below the CAI isochron (Fig. 6). Using Isoplot (Ludwig, 2012), the slope of the isochron regressed through all data points (except the opaque, which clearly plots outside the isochron) is $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf} = [7.4 \pm 0.7] \times 10^{-5}$ (MSWD = 0.28), corresponding to an age of 3.5 ± 1.3 Ma after CAI condensation. The isochron initial is $\epsilon^{182}\text{W} = -3.27 \pm 0.10$, which translates into an age of 2.1 ± 0.8 Ma after CAIs, using a value of -3.51 ± 0.10 for CAIs (Burkhardt et al., 2012). Tafassasset metal phase displays $\epsilon^{182}\text{W}$ values in line with the isochron initial: $\epsilon^{182}\text{W} = -3.15 \pm 0.25$, -3.26 ± 0.15 and -3.15 ± 0.32 , translating into ages of 3.3 ± 1.6 , 2.2 ± 1.1 and 3.3 ± 2.0 Ma after CAIs, respectively. The ages calculated from the y-intercept and the one inferred from the slope of the isochron thus agree within uncertainty, confirming the chronological meaning of our data. Besides, there is no correlation between the isotopic composition of the different fractions and their 1/W content (determination coefficient: $R^2 = 0.50$; plot in Appendix A3), and the data point for carbonaceous chondrites plots on the isochron (Fig. 6), supporting a one-step evolution from a chondritic parent body. As the age inferred from the metal does not require any correction, we consider the value of 2.9 ± 0.9 Ma after CAIs (weighted average of the data for the metal phase) as the most reliable estimate for the timing of the last metal–silicate equilibration in Tafassasset. This result, corresponding to an absolute age of 4564.4 Ma (Connelly et al., 2012),

Table 2

Data for terrestrial reference materials, and for matrices doped with NIST 3163 after extraction of their natural W. Terrestrial samples and doped matrices have been processed through the whole separation procedure.

	$\varepsilon^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$	2SD	$\varepsilon^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$	2SD
Hawaii Basalt (H12) (n = 3)	−0.1	0.8	−0.2	0.5
Granite (Velay) (n = 2)	0.2	0.5	0.0	0.2
BHVO-2 (n = 4)	−0.0	0.7	−0.1	0.8
BHVO-2 matrix doped with NIST 3163 (n = 3)	−0.0	0.3	0.3	0.2
PCC-1 matrix doped with NIST 3163 (n = 3)	0.1	0.1	0.0	0.1

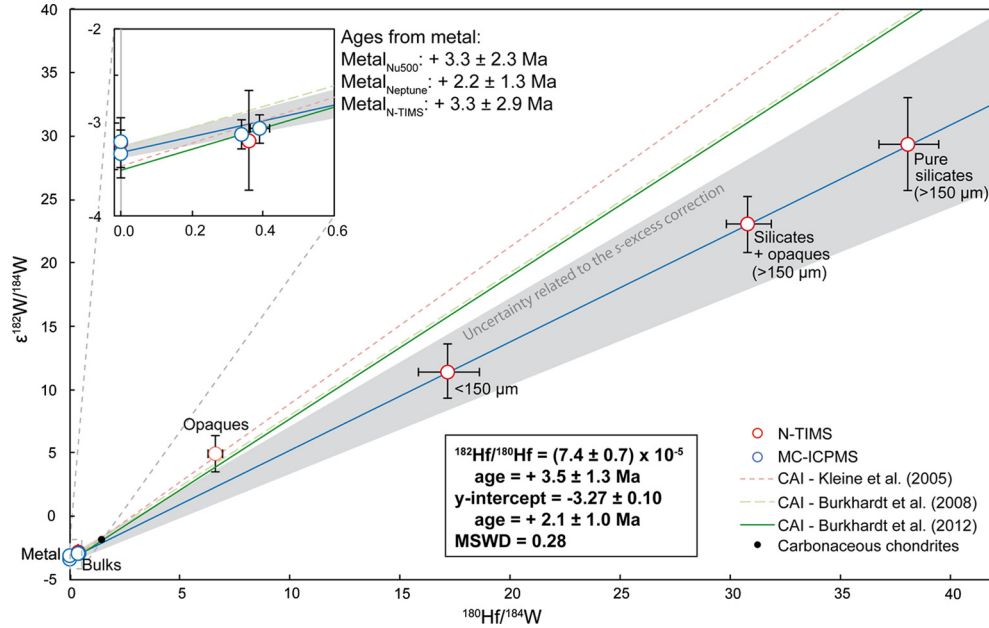


Fig. 6. Data corrected from the *s*-excess. The black point represents the carbonaceous chondrite as determined by (Kleine et al., 2002; Schoenberg et al., 2002; Yin et al., 2002). The isochron was calculated using all points except the opaque fraction, which clearly plots outside the regression line, likely because of an analytical artifact.

indicates that equilibration occurred within the first few million years of the solar system.

The ^{182}Hf – ^{182}W age is slightly older (although very close within error) than the ^{53}Mn – ^{53}Cr , ^{26}Al – ^{26}Mg and Pb/Pb ages measured on Tafassasset. Indeed, the latter isotope systems give relative ages of 4.8 ± 0.4 Ma before LEW 86010, 3.6 ± 0.7 Ma after CAIs and an absolute age of 4563 ± 1 Ma respectively (Göpel et al., 2009, 2011, 2013; Galy et al., *personal communication*). Using absolute Pb–Pb ages measured for LEW 86010 (Amelin, 2008) and CAIs (Connelly et al., 2012), the ^{53}Mn – ^{53}Cr and ^{26}Al – ^{26}Mg data correspond to ages of 4563.3 ± 0.4 Ma and 4563.7 ± 0.7 Ma, respectively. The above-mentioned ages may reflect the successive closure of the chronometers. Indeed, the Hf–W chronometer has a closure temperature of ca. 1200 K, (Van Orman et al., 2008) above the ~ 800 – 1000 K for ^{53}Mn – ^{53}Cr , ^{26}Al – ^{26}Mg and Pb/Pb systematics (Cherniak, 2001; Ito and Ganguly, 2006; LaTourette and Wasserburg, 1998).

5.3. Formation models of Tafassasset

Tafassasset is a metamorphosed meteorite that lost a basaltic component (Nehru et al., 2003, 2010) but still contains its metal and sulfide phases. The silicate phase carries nucleosynthetic anomalies whereas its metallic phase does not. Two scenarios are conceivable to account for these observations: the metal in Tafassasset was either brought via an impact (exogenous scenario) or it is part of the meteorite parent body (endogenous scenario).

5.3.1. Thermal evolution of the parent body and cooling rates

In the exogenous scenario, the metal carries no nucleosynthetic anomaly and originates from the impactor. The observed isotopic

Table 3

Isotope ratios in the various mineral fractions of Tafassasset corrected for the nucleosynthetic *s*-excess using the model of Burkhardt et al. (2012). Errors only represent the propagated analytical errors. Errors associated with the correction of the *s*-excess are presented in Fig. 6.

Fraction	$\varepsilon^{182}\text{W}/^{184}\text{W}_{\text{corr}}$	2SD
MC-ICPMS		
Metal (Nu500HR)	−3.15	0.25
Metal (Neptune Plus)	−3.26	0.15
Bulk 1	−3.00	0.18
Bulk 2	−3.06	0.18
N-TIMS		
Metal	−3.15	0.32
Bulk	−3.13	0.55
Pure-silicates	29.33	3.8
> 150 μm		
Silicate + opaque	23.09	2.1
< 150 μm	11.38	2.21
Opaque	5.08	1.41

trends (Figs. 3, 5 and 6) might then be interpreted as the result of incomplete mixing via the impact of a metallic phase with a silicate-rich body that may have affinities with the brachinites (Nehru et al., 2003; 2010). In such a scenario, the ^{182}Hf – ^{182}W ages inferred from the isochron would have no meaning. However, the mass balance presented in Section 5.1 indicates that metal and silicates do not necessarily come from two distinct reservoirs, and that the nucleosynthetic anomalies in the metal phase may be hidden by dilution effects.

In the endogenous scenario, metal and silicates both originate from the same parent body. The 3D-connected structure of the metal observed by microtomography is attributed to com-

plete melting of the metal–sulfide phase and incipient melting of the silicate phase. Indeed, the Fe–FeS eutectic at 1 bar is about 1260 K (Usselman, 1975). Some tens of degrees above this eutectic, silicates also start to melt and a basaltic liquid forms, at temperatures close to the ones of experimentally determined incipient melting of CR chondrites (<1400 K, Usui et al., 2010). Such temperatures may be compared to those inferred by Galy et al. (2012) for chromite equilibration (1450–1720 K) and to the temperatures proposed by Gardner-Vandy et al. (2012) for the two-pyroxene thermometer (1346 ± 37 K) in Tafassasset. A formation scenario could be: the Tafassasset parent body accreted within the first million years of the solar system, with a composition similar to that of CR chondrites. Internally heated by the radioactive decay of short-lived nuclides, its temperature increased and reached a peak (1350–1400 K). These values correspond to 20–25% melting of a Fe-rich carbonaceous chondrite as predicted by the MELTS thermodynamic calculator (Asimow and Ghiorso, 1998; Ghiorso and Sack, 1995). Such partial melting is consistent with the extent of pockets of molten material (see below) added to the lost basaltic component (Nehru et al., 2003, 2010). Further details of the MELTS calculations can be found in Appendix A2.

Around 1400 K, a large fraction of Tafassasset's metal and sulfides is molten, as a metal-rich sulfur-bearing liquid. Even so, mobility of metallic and silicate melts is critically dependent on the percolation thresholds of the respective melts (Bagdassarov et al., 2009; Yoshino et al., 2003, 2004). This threshold depends on the dihedral angle between the solid and liquid phases. For moderate metal content (<17.5% metallic melt), the high dihedral angle (70–90° in our sample; up to 90–100° from Bagdassarov et al., 2009 and Yoshino et al., 2003) of metal–sulfide-melts prevents them from being easily extracted from the silicate matrix, in which they remain trapped. On the contrary, even at small degrees of partial melting (down to 2%), silicate melts may be extracted from the solid silicate matrix, as the dihedral angles between both phases are much smaller, down to 10–30° for silicate and liquid-silicate aggregates (Beeman and Kohlstedt, 1993; Daines and Kohlstedt, 1993; Hirth and Kohlstedt, 1995; Holness, 2006; Riley and Kohlstedt, 1991; Waff and Bulau, 1982).

This scenario explains the loss of a basaltic component in Tafassasset relative to the CR chondritic composition (Nehru et al., 2003, 2010), as well as a possible partial loss of sulfides (Gardner-Vandy et al., 2012), while at the same time it explains the fact that significant amounts of metal are still found in the meteorite.

As the major part of the metal-rich sulfide bearing liquid was trapped, it then cooled down along with the surrounding silicates. The cooling rate may be estimated from the Widmanstätten patterns described by Gardner-Vandy et al. (2012). This estimation is based upon Ni-concentrations in the metal phase and width of the lamellae in the Widmanstätten figures, as well as the first-order models from Wood (1964), Goldstein and Short (1967) and Goldstein and Axon (1973). The method consists in plotting the central Ni-concentration of taenite lamellae versus the half-width of those lamellae in a cooling-rate diagram calculated for the bulk Ni-content of the meteorite or, in our sample, of the metal grain. This calculation was performed without taking account of the phosphorus (P) content: here, the effect of P on the nucleation of kamacite is small, lower than $\pm 30^\circ\text{C}$, as the Ni-content of the metal is higher than 7% (Goldstein and Doan, 1972). Based on the data reported in Gardner-Vandy et al. (2012), we used an average bandwidth of 10 to 20 microns, a central Ni-content of 15–20 wt% and an average Ni-concentration in metal grains of ca. 9.9 wt%. In this case, we infer a cooling rate for the metal of at least 100–200 K/Ma in the temperature range of kamacite exsolution (ca. 950–750 K), although this preliminary value may require refinement, for instance by studying the M-profiles across taenite and taking into account the phosphorous concentration of the

metal phase (Goldstein et al., 2009). The abundance of martensite also supports fast cooling of the metal.

The cooling rate may also be calculated using the age discrepancy between the ^{182}Hf – ^{182}W system and other systems. Considering that all chronometers date the same event and the subsequent cooling of the parent body, an average cooling rate of ~ 300 – 400 K/Ma can be inferred, as the Hf–W chronometer has a higher closure temperature (ca. 1200 K) than ^{53}Mn – ^{53}Cr , ^{26}Al – ^{26}Mg and Pb/Pb systems (~ 800 – 1000 K). This is in agreement with the rough estimation of at least 100–200 K/Ma (Widmanstätten patterns at lower temperatures). Cooling curves in a time–temperature diagram are generally non-linear: the planetesimal cooled faster at the time the ^{182}Hf – ^{182}W chronometer closed and slower when crossing lower closure temperatures.

Contrary to the description of Tafassasset by Bourot-Denise et al. (2002) and Russell et al. (2002), we observed no relict chondrules. Based on the temperatures discussed above and on the petrological observations, we propose that the putative relict chondrules observed in previous studies correspond to pockets of molten material containing significant amounts of refractory olivine. When the liquid silicates cooled, pyroxenes crystallized around the refractory olivines, along with plagioclase, chromites and sulfides. This scenario is supported by the chemical composition of plagioclase (Bourot-Denise et al., 2002), less calcic in the melt pockets ($\text{An}_{26.6}$) than in the matrix ($\text{An}_{46.6}$). This also explains the rounded shape of the poikilitic olivine, as the edges melt faster than the faces to minimize surface energy. Last but not least, when the melt/solid ratio becomes large enough in the liquid pockets, the liquid metal may form rounded droplets in the immiscible silicate liquid (see melting experiments of Li and Agee (2001): the final petrographic textures then resemble those presented in Bourot-Denise et al. (2002)).

Considering that (1) the Tafassasset parent body was heated enough to start melting metal, sulfides and silicates, (2) the reached peak temperature enabled the extraction of the molten silicate phase but not of the metal phase, and (3) ^{182}Hf – ^{182}W , ^{53}Mn – ^{53}Cr , ^{26}Al – ^{26}Mg and Pb/Pb chronometers provide ages that all fall within the first 5 Ma after CAIs, it may be concluded that Tafassasset's parent body accreted early, when short-lived radioisotopes (e.g. ^{26}Al) were present, but that the body was small enough in order to cool quickly and reach 800–900 K (closure temperature of the ^{53}Mn – ^{53}Cr , ^{26}Al – ^{26}Mg and Pb/Pb chronometers) by ~ 4 Ma after CAIs.

5.3.2. Size of the parent body and accretion time

We used the thermal model of Monnereau et al. (2013) to explore the thermal evolution of possible parent-bodies. This model, developed for H-chondrites, assumes internal heating by ^{26}Al and cooling exclusively by conduction to the surface. The latter assumption may be an oversimplification for Tafassasset, as partial melting may lead to more complex redistribution of heat and mass within the body (e.g. due to migration of liquid material). Nevertheless, this conductive model provides a reasonable first-order approximation of temperature–time paths as a function of the body radius (R), the position in the body (r) and the date of accretion (t_{acc}), thus constraining the date of accretion and size of the parent body. For this exercise, we considered a body with a CI-chondrite composition in which iron content was adjusted to produce a relevant Mg# (molar $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$) for Tafassasset (Appendix A2). The degree of partial melting as a function of temperature and the apparent temperatures of melting above the solidus were constrained for this composition using the MELTS thermodynamic calculator (Asimow and Ghiorso, 1998; Ghiorso and Sack, 1995). Temperature–time (T – t) paths for each set of parameters (R , r , t_{acc}) were calculated and the RMS (root mean square offset) between the modeled T – t paths and Tafas-

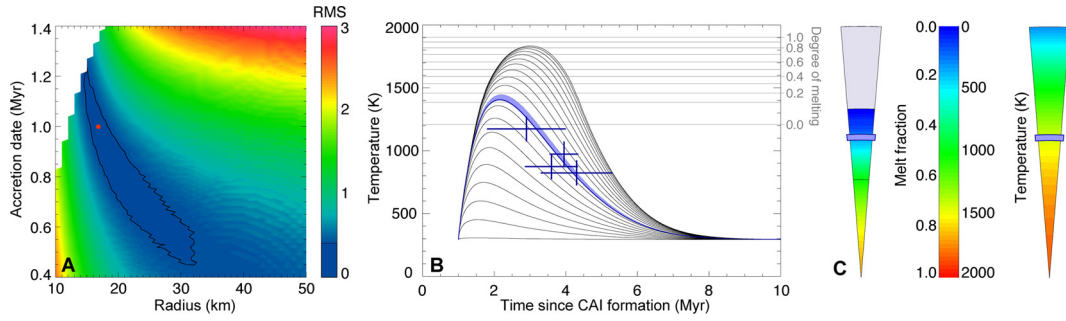


Fig. 7. **A** – Map of the minimum RMS calculated for several body sizes and accretion dates, with a model adapted from Monnereau et al. (2013). We imposed an instantaneous accretion ($\tau_{\text{acc}} = 0.001$ Ma), a constant temperature of the solar nebula during accretion ($T_{\text{SN}} = 292$ K) and used the bulk composition of the parent body reported in Appendix A2. We also imposed the thermal conductivity of the body as follows: $k(T) = 4 (T_E/T)^{1/2}$ W/mK, with $T_E = 292$ K. The red point indicates the location of the body represented in B and C. In the white region, the bodies never reached the temperature of 1350 K. Note that a composition of H-chondrite would yield similar results, with slightly higher melting temperatures. **B** – T – t evolution of a body from the region fitting best Tafassasset's data ($\text{RMS}_{\text{min}} = 0.370$; $R_{\text{body}} = 17$ km, $d_{\text{acc}} = 1.0$ Ma). The T – t path of the Tafassasset meteorite appears in blue. **C** – Relative position of Tafassasset in its parent body (7.3 to 7.7 km deep). The maximum melt fraction and the maximum temperature are also reported as a function of depth (gray field: material that never melted).

sasset chronological data calculated in each case. Alternative bulk compositions of ordinary chondrites (OC) or carbonaceous chondrites (CC) were not found to significantly affect the shape and amplitude of the calculated T – t paths. The temperature corresponding to 20% of melting (ca. 1350–1400 K) was used as an additional constraint and models that never reached this temperature were eliminated. Fig. 7A represents a map of the minimum RMS, as a function of R and t_{acc} . It may be seen that the RMS reaches its minimum for bodies between 17 and 20 km in radius, and for an accretion age of 0.8 to 1 Ma after CAIs. However, we note that the RMS does not show a clear minimum: bodies between 15 and 25 km in radius, with accretion dates between 0.8 and 1.2 Ma after CAIs all provide broadly similar fits. Fig. 7B represents the best estimate of the T – t evolution of Tafassasset's parent body and Fig. 7C shows the depth of Tafassasset in that body, along with the maximum melt fractions and temperatures as a function of depth. In this example ($R = 17$ km; $t_{\text{acc}} = 1.0$ Ma after CAI condensation), Tafassasset would come from a depth of 7.5 ± 0.2 km (depth for which the minimal RMS was calculated) beneath the surface. Far from giving the exact size and accretion timescale of Tafassasset parent body, this is in favor of a body size below ~ 50 km in diameter and an accretion ≤ 1 Ma after CAIs. Two parameters that contrast with those derived for the H-chondrite parent body, significantly larger (~ 260 km in diameter) and accreted much later (Kleine et al., 2008; Monnereau et al., 2013).

Its Cr and O isotopic signatures suggesting a relationship with CR chondrites (Göpel et al., 2009), we propose that the Tafassasset primitive achondrite may represent the inner part of a parent-body that accreted from a nebular reservoir similar to that sampled by the CR chondrites. On the other hand, while thermal models do not prohibit the existence of an unmolten outer shell on Tafassasset's parent-body (e.g. Fig. 7C), the lack of robust thermochronological data for the CRs and the very different cosmic-ray exposure ages make it difficult to establish a clear link between Tafassasset and the CRs. Concerning the possible relation to the brachinite parent body (Nehru et al., 2003) we note that the metal and part of the silicates started to melt in both bodies, but that a major fraction of the molten material has remained trapped in the parent rock in the case of Tafassasset parent body. In this case too, the lack of thermochronological constraints for the brachinites makes it difficult to affirm or refute a clear kinship between these parent-bodies.

Whether or not Tafassasset is related to other known groups of meteorites, the observations and calculations detailed in this paper have several implications concerning the chronology and dynamics of the early solar system. As a partially molten meteorite that experienced early incipient differentiation, Tafassasset

participates in filling the gap between chondrites and differentiated meteorites. Moreover, our results suggest that bodies at least a few tens of kilometers in size existed less than 1 Ma after the condensation of CAIs, at a time when the chondrule formation process was active (e.g. Connolly et al., 2012), confirming earlier inferences based upon angrites (Baker et al., 2005; Kleine et al., 2009) and iron meteorites (e.g. Kleine et al., 2005; Kruijer et al., 2013; Markowski et al., 2006; Qin et al., 2008; Schersten et al., 2006).

6. Conclusion

The silicate phase of Tafassasset shows strong nucleosynthetic anomalies in W isotopes, which, are consistent with the presence of ca. 50 ppm of SiC presolar grains, a concentration similar to that found in CR chondrites. The ^{184}W -excess can be related to the ^{54}Cr -excess observed in Tafassasset; both are associated with enrichment in s-process material. Once corrected for the nucleosynthetic effects, the separate mineral fractions of Tafassasset plot on a regression line that can be interpreted as an isochron. A ^{182}Hf – ^{182}W age of 2.9 ± 0.9 Ma after CAIs is inferred. This age corresponds to the closure of the isotope system (i.e. last metal-silicate equilibration) at ~ 1200 K, and confirms that various objects started accreting and differentiating early in the solar system. Numerical modeling of the thermal history indicates that Tafassasset's parent body accreted rapidly, less than 1 Ma after CAI condensation, to a size of 35–40 km in diameter. Internally heated by the disintegration of short-lived radionuclides, it reached temperatures of at least 1350 K (20% melting); the metal, sulfides and a significant fraction of the silicates were then molten. Part of the basaltic melt was extracted, while liquid Fe–S and silicates segregated in pockets, along with refractory olivine crystals. The planetesimal then cooled down, with an average cooling rate of ~ 300 – 400 K/Ma in the 1200–800 K temperature range. The Tafassasset primitive achondrite may represent an inner part of a CR-like parent body, with a differentiation history similar to, but less severe than, that of the brachinites.

Acknowledgements

We thank Philippe Télouk, Emmanuelle Albalat and Florent Arnaud-Godet who ensured that we always worked in the best conditions in Lyon. The micro-CT team in Lyon and the cosmochemistry team in IPG (Paris) welcomed us warmly. Pr. Alex Simionovici granted us access to the ISTERE (Grenoble) high-capacity computers for our heavy micro-CT data-cubes. Sébastien Fabre and Hugau Mizzon (IRAP, Toulouse), brought interesting discussions and many ideas. We also thank Bernard Dejonghe and

the MNHN, particularly Brigitte Zanda, who kindly provided the samples. Eventually, we thank Tim Elliott (editor), reviewers Kate Gardner-Vandy, Liping Qin and the third reviewer for their constructive proofreading of this article.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2015.06.002>.

References

- Amelin, Y., 2008. U–Pb ages of angrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 221–232. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.034>.
- Asimow, P.D., Ghiorso, M.S., 1998. Algorithmic Modifications Extending MELTS to Calculate Subsolidus Phase Relations. *American Mineralogist*, pp. 1127–1131.
- Avila, J.N., Lugaro, M., Ireland, T.R., Gyngard, F., Zinner, E., Cristallo, S., Holden, P., Buntain, J., Amari, S., Karakas, A., 2012. Tungsten isotopic compositions in stardust SiC grains from the Murchison meteorite: constraints on the s-process in the Hf–Ta–W–Re–Os region. *Astrophys. J.* 744. <http://dx.doi.org/10.1088/0004-637x/744/1/49>.
- Bagdassarov, N., Golabek, G.J., Solferino, G., Schmidt, M.W., 2009. Constraints on the Fe–S melt connectivity in mantle silicates from electrical impedance measurements. *Phys. Earth Planet. Inter.* 177, 139–146. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pepi.2009.08.003>.
- Baker, J., Bizzarro, M., Wittig, N., Connelly, J., Haack, H., 2005. Early planetesimal melting from an age of 4.5662 Gyr for differentiated meteorites. *Nature* 436, 1127–1131. <http://dx.doi.org/10.1038/nature03882>.
- Beeman, M.L., Kohlstedt, D.L., 1993. Deformation of fine-grained aggregates of olivine plus melt at high-temperatures and pressures. *J. Geophys. Res., Solid Earth* 98, 6443–6452. <http://dx.doi.org/10.1029/92jb02697>.
- Bischoff, A., Palme, H., Ash, R.D., Clayton, R.N., Schultz, L., Herpers, U., Stöffler, D., Grady, M.M., Pillinger, C.T., Spettel, B., Weber, H., Grund, T., Weber, D., Endress, M., 1993. Paired Renazzo-type (CR) carbonaceous chondrites from the Sahara. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1587–1603. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90014-n](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(93)90014-n).
- Bland, P.A., Jackson, M.D., Coker, R.F., Cohen, B.A., Webber, J.B.W., Lee, M.R., Duffy, C.M., Chater, R.J., Ardakani, M.G., McPhail, D.S., McComb, D.W., Benedix, G.K., 2009. Why aqueous alteration in asteroids was isochemical: high porosity \neq high permeability. *Earth Planet. Sci. Lett.* 287, 559–568. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.09.004>.
- Bourrot-Denise, M., Zanda, B., Javoy, M., 2002. Tafassasset: an equilibrated CR chondrite. *Lunar Planet. Sci. Conf.* 1611.
- Breton, T., Quitté, G., Albarède, F., 2012. Improving ^{182}Hf – ^{182}W ages in altered CR chondrites. *Mineral. Mag.* 76, 1514.
- Bunch, T., Irving, A., Wittke III, J., Gellissen, M., Palme, H., 2008. Evidence for pervasive metamorphism on the CR chondrite parent body from highly equilibrated CR6 chondrites Northwest Africa 2994 and Northwest Africa 3100. *Lunar Planet. Sci. Conf.* 1991.
- Burkhardt, C., Kleine, T., Bourdon, B., Palme, H., Zipfel, J., Friedrich, J.M., Ebel, D.S., 2008. Hf–W mineral isochron for Ca,Al-rich inclusions: age of the solar system and the timing of core formation in planetesimals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 6177–6197.
- Burkhardt, C., Kleine, T., Dauphas, N., Wieler, R., 2012. Nucleosynthetic tungsten isotope anomalies in acid leachates of the Murchison chondrite: implications for hafnium–tungsten chronometry. *Astrophys. J. Lett.* 753. <http://dx.doi.org/10.1088/2041-8205/753/1/16>.
- Campbell, A.J., Humayun, M., Weisberg, M.K., 2002. Siderophile element constraints on the formation of metal in the metal-rich chondrites Bencubbin, Weatherford, and Gujba. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 647–660. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00794-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00794-3).
- Cherniak, D.J., 2001. Pb diffusion in Cr diopside, augite, and enstatite, and consideration of the dependence of cation diffusion in pyroxene on oxygen fugacity. *Chem. Geol.* 177, 381–397. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00421-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00421-6).
- Connelly, J.N., Bizzarro, M., Krot, A.N., Nordlund, A., Wieland, D., Ivanova, M.A., 2012. The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science* 338, 651–655. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1226919>.
- Daines, M.J., Kohlstedt, D.L., 1993. A laboratory study of melt migration. *Philos. Trans. R. Soc., Math. Phys. Eng. Sci.* 342, 43–52. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1993.0003>.
- Davis, A.M., Gallino, R., Cristallo, S., Straniero, O., 2009. Asymptotic Giant Branch Stars and their influence on the isotopic compositions of the transition elements. *Meteorit. Planet. Sci.* 44, A57.
- Floss, C., Stadermann, F., 2009. Auger nanoprobe analysis of presolar ferromagnesian silicate grains from primitive CR chondrites QUE 99177 and MET 00426. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2415–2440. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.033>.
- Galy, A., Göpel, C., Birk, J.L., 2012. Constraints on the Mg initial isotopic composition of the solar system from CM & CR chondrite. *Mineral. Mag.* 76, 1736.
- Gardner, K., Lauretta, D., Killgore, M., 2007. Petrology of ungrouped achondrites RBT 04239 and Tafassasset: a comparison to divnoe and the brachinites. *Lunar Planet. Sci. Conf.* 2086.
- Gardner-Vandy, K., Lauretta, D., Greenwood, R., McCoy, T., Killgore, M., Franchi, I., 2012. The Tafassasset primitive achondrite: insights into initial stages of planetary differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.014>.
- Ghiorso, M.S., Sack, R.O., 1995. Chemical mass transfer in magmatic processes. IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid–solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 197–212.
- Goldstein, J.I., Axon, H.J., 1973. The Widmanstätten figure in iron meteorites. *Naturwissenschaften* 60, 313–321. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00599897>.
- Goldstein, J.I., Doan Jr., A.S., 1972. The effect of phosphorus on the formation of the Widmanstätten pattern in iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 51–69. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(72\)90120-2](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(72)90120-2).
- Goldstein, J.I., Scott, E.R.D., Chabot, N.L., 2009. Iron meteorites: crystallization, thermal history, parent bodies, and origin. *Chem. Erde* 69, 293–325. <http://www.jchemer.2009.01.002>.
- Goldstein, J.I., Short, J.M., 1967. The iron meteorites, their thermal history and parent bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1733–1770. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(67\)90120-2](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(67)90120-2).
- Göpel, C., Birk, J.L., Manhès, G., 2009. U/Pb and Cr isotope study of the Tafassasset meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* 44, A83.
- Göpel, C., Birk, J.L., Zanda, B., 2011. Mn/Cr systematics in carbonaceous chondrites: mineral isochrons versus stepwise dissolution. *Mineral. Mag.* 75, 936.
- Göpel, C., Birk, J.L., Zipfel, J., Galy, A., Zanda, B., 2013. ^{54}Cr isotope anomalies and Mn/Cr chronology in chondrites. *Mineral. Mag.* 77, 1196.
- Hirth, G., Kohlstedt, D.L., 1995. Experimental constraints on the dynamics of the partially molten upper-mantle – deformation in the diffusion creep regime. *J. Geophys. Res., Solid Earth* 100, 1981–2001. <http://dx.doi.org/10.1029/94jb02128>.
- Holness, M.B., 2006. Melt–solid dihedral angles of common minerals in natural rocks. *J. Petrol.* 47, 791–800. <http://dx.doi.org/10.1093/petrology/egi094>.
- Ito, M., Ganguly, J., 2006. Diffusion kinetics of Cr in olivine and Mn–53–Cr–53 thermochronology of early solar system objects. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 799–809. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2005.09.020>.
- Jilly, C., Huss, G., 2012. Heterogeneous aqueous alteration of the CR2 chondrite Renazzo. In: 43rd Lunar and Planet. Sci. Conf.
- Jilly, C., Huss, G., Nagashima, K., 2013. Mn–Cr dating of secondary carbonates in CR chondrites. In: 44th Lunar and Planet. Sci. Conf.
- Kleine, T., Bourdon, B., Irving, A.J., 2009. Hf–W chronology of the angrite parent body: timing of accretion, core formation and magmatism. *Lunar Planet. Sci. Conf.*
- Kleine, T., Touboul, M., Van Orman, J.A., Bourdon, B., Maden, C., Mezger, K., Halliday, A.N., 2008. Hf–W thermochronometry: closure temperature and constraints on the accretion and cooling history of the H chondrite parent body. *Earth Planet. Sci. Lett.* 270, 106–118. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.013>.
- Kleine, T., Mezger, K., Palme, H., Scherer, E., Munker, C., 2005. Early core formation in asteroids and late accretion of chondrite parent bodies: evidence from ^{182}Hf – ^{182}W in CAIs, metal-rich chondrites, and iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 5805–5818. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2005.07.012>.
- Kleine, T., Mezger, K., Munker, C., Palme, H., Bischoff, A., 2004. ^{182}Hf – ^{182}W isotope systematics of chondrites, eucrites, and martian meteorites: chronology of core formation and early mantle differentiation in Vesta and Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2935–2946. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2004.01.009>.
- Kleine, T., Münker, C., Mezger, K., Palme, H., 2002. Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf–W chronometry. *Nature* 418, 952–955.
- Kruijer, T.S., Fischer-Gödde, M., Kleine, T., Sprung, P., Leya, I., Wieler, R., 2013. Neutron capture on Pt isotopes in iron meteorites and the Hf–W chronology of core formation in planetesimals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 361, 162–172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2012.10.014>.
- LaTourrette, T., Wasserburg, G.J., 1998. Mg diffusion in anorthite: implications for the formation of early solar system planetesimals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 158, 91–108. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00048-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00048-X).
- Leitner, J., Vollmer, C., Hoppe, P., Zipfel, J., 2012. Characterization of presolar material in the CR chondrite Northwest Africa 852. *Astrophys. J.* 745. <http://dx.doi.org/10.1088/0004-637x/745/1/38>.
- Leya, I., Wieler, R., Halliday, A.N., 2000. Cosmic-ray production of tungsten isotopes in lunar samples and meteorites and its implications for Hf–W cosmochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 175, 1–12. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00295-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00295-2).
- Li, J., Agee, C.B., 2001. The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition on partitioning of nickel and cobalt between liquid Fe–Ni–S alloy and liquid silicate: implications for the Earth's core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1821–1832. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00613-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00613-X).
- Ludwig, K.R., 2012. Isoplot, A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center. Special Publication No. 5.

- Markowski, A., Quitté, G., Halliday, A.N., Kleine, T., 2006. Tungsten isotopic compositions of iron meteorites: chronological constraints vs. cosmogenic effects. *Earth Planet. Sci. Lett.* 242, 1–15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2005.11.048>.
- Monnereau, M., Toplis, M.J., Baratoux, D., Guignard, J.R.M., 2013. Thermal history of the H-chondrite parent body: implications for metamorphic grade and accretionary time-scales. *Geochim. Cosmochim. Acta* 119, 302–321. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.05.035>.
- Nagashima, K., Krot, A.N., Yurimoto, H., 2004. Stardust silicates from primitive meteorites. *Nature* 428, 921–924. <http://dx.doi.org/10.1038/nature02510>.
- Nehru, C., Weisberg, M., Boesenberg, J., Kilgore, M., 2003. Tafassasset: a metal-rich primitive achondrite with affinities to brachinites. *Lunar Planet. Sci. Conf.* 1370.
- Nehru, C.E., Boesenberg, J.S., Ebel, D.S., Weisberg, M.K., 2010. The Tafassasset primitive achondrite, its origin and relationship to chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 45, A150.
- Nehru, C.E., Prinz, M., Delaney, J.S., Dreibus, G., Palme, H., Spettel, B., Wanke, H., 1983. Brachine – a new type of meteorite, not a chassignite. *J. Geophys. Res.* 88, B237–B244. <http://dx.doi.org/10.1029/JB088iS01p0B237>.
- Nier, A.O., 1950. A redetermination of the relative abundance of isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Phys. Rev.* 77, 789. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.77.789>.
- Patzer, A., Schultz, L., Franke, L., 2003. New noble gas data of primitive and differentiated achondrites including Northwest Africa 011 and Tafassasset. *Meteorit. Planet. Sci.* 38, 1485–1497.
- Qin, L., Nittler, L.R., Alexander, C.M.O., Wang, J., Stadermann, F.J., Carlson, R.W., 2011. Extreme ^{54}Cr -rich nano-oxides in the CI chondrite Orgueil – implication for a late supernova injection into the solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 629–644. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.017>.
- Qin, L.P., Dauphas, N., Wadhwa, M., Markowski, A., Gallino, R., Janney, P.E., Bouman, C., 2008. Tungsten nuclear anomalies in planetesimal cores. *Astrophys. J.* 674, 1234–1241. <http://dx.doi.org/10.1086/524882>.
- Quitté, G., Birck, J.L., Capmas, F., Allègre, C.J., 2002. High precision Hf–W isotopic measurements in meteoritic material using negative thermal ionisation mass spectrometry (NTIMS). *Geostand. News.* 26, 149–160. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-908X.2002.tb00883.x>.
- Quitté, G., Télouk, P., Albarède, F., 2010. ^{182}Hf – ^{182}W systematics in CR2 chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 45, A167.
- Riley, G.N., Kohlstedt, D.L., 1991. Kinetics of melt migration in upper mantle-type rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* 105, 500–521. [http://dx.doi.org/10.1016/0012-821x\(91\)90188-n](http://dx.doi.org/10.1016/0012-821x(91)90188-n).
- Russell, S.S., Zipfel, J., Grossman, J.N., Grady, M.M., 2002. The meteoritical bulletin, No. 86, 2002 July. *Meteorit. Planet. Sci.* 37, A157–A184.
- Schersten, A., Elliott, T., Hawkesworth, C., Russell, S., Masarik, J., 2006. Hf–W evidence for rapid differentiation of iron meteorite parent bodies. *Earth Planet. Sci. Lett.* 241, 530–542. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2005.11.025>.
- Schoenberg, R., Kamber, B.S., Collerson, K.D., Moorbath, S., 2002. Tungsten isotope evidence from approximately 3.8 Gyr metamorphosed sediments for early meteorite bombardment of the Earth. *Nature* 418, 403–405.
- Scott, E.R.D., Krot, A.N., 2006. Chondritic meteorites and the high-temperature nebular origins of their components. In: Krot, A.N., Scott, E.R.D., Reipurth, B. (Eds.), *Chondrites and the Protoplanetary Disk*. In: ASP Conference Series. Astronomical Society of the Pacific, San Francisco, pp. 15–53.
- Trinquier, A., Birck, J.L., Allegre, C.J., 2007. Widespread Cr–54 heterogeneity in the inner solar system. *Astrophys. J.* 655, 1179–1185. <http://dx.doi.org/10.1086/510360>.
- Usselman, T.M., 1975. Experimental approach to the state of the Core: part I. The liquidus relations of the Fe-rich portion of the Fe–Ni–S system from 30 to 100 kb. *Am. J. Sci.* 275, 278–290. <http://dx.doi.org/10.2475/ajs.275.3.278>.
- Usui, T., Jones, J.H., Mittlefehldt, D.W., 2010. Low-degree partial melting experiments of CR and H chondrite compositions: implications for asteroidal magmatism recorded in GRA 06128 and GRA 06129. In: 41st Lunar and Planetary Science Conference. Lunar and Planetary Institute. Houston. Abstract #1186.
- Van Orman, J.A., Kleine, T., Bourdon, B., 2008. Closure temperature of the ^{182}Hf – ^{182}W system in chondrites: a model. In: 39th Lunar and Planetary Science Conference. Lunar and Planetary Institute, Houston. Abstract #2232.
- Vockenhuber, C., Oberli, F., Bichler, M., Ahmad, I., Quitte, G., Meier, M., Halliday, A.N., Lee, D.C., Kutschera, W., Steier, P., Gehrke, R.J., Helmer, R.G., 2004. New half-life measurement of Hf-182: improved chronometer for the early solar system. *Phys. Rev. Lett.* 93. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.172501>.
- Völkening, J., Koppe, M., Heumann, K.G., 1991. Tungsten isotope ratio determination by negative thermal ionization mass-spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 107, 361–368. [http://dx.doi.org/10.1016/0168-1176\(91\)80070-4](http://dx.doi.org/10.1016/0168-1176(91)80070-4).
- Waff, H.S., Bulau, J.R., 1982. Experimental determination of near-equilibrium textures in partially molten silicates at high pressures. In: Akimoto, S., Manghni, M.H. (Eds.), *High Pressure Research in Geophysics*. Center for Academic Publications, Tokyo, pp. 229–236.
- Wasson, J.T., Kallemeyn, G.W., 1988. Compositions of chondrites. *Philos. Trans. R. Soc., Math. Phys. Eng. Sci.* 325, 535–544. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1988.0066>.
- Weisberg, M.K., Prinz, M., Clayton, R.N., Mayeda, T.K., Grady, M.G., Pillinger, C.T., 1995. The CR chondrite clan. In: *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites*, vol. 8, pp. 11–32.
- Wood, J.A., 1964. The cooling rates and parent planets of several iron meteorites. *Icarus* 3, 429–459. [http://dx.doi.org/10.1016/0019-1035\(64\)90004-1](http://dx.doi.org/10.1016/0019-1035(64)90004-1).
- Yin, Q., Jacobsen, S.B., Yamashita, K., Blichert-Toft, J., Télouk, P., Albarède, F., 2002. A short timescale for terrestrial planet formation from Hf–W chronometry of meteorites. *Nature* 418, 949–952.
- Yoshino, T., Walter, M.J., Katsura, T., 2003. Core formation in planetesimals triggered by permeable flow. *Nature* 422, 154–157. <http://dx.doi.org/10.1038/nature01459>.
- Yoshino, T., Walter, M.J., Katsura, T., 2004. Connectivity of molten Fe alloy in peridotite based on in situ electrical conductivity measurements: implications for core formation in terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* 222, 625–643. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2004.03.010>.
- Zinner, E., Nittler, L.R., Hoppe, P., Gallino, R., Straniero, O., Alexander, C.M.O., 2005. Oxygen, magnesium and chromium isotopic ratios of presolar spinel grains. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 4149–4165. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2005.03.050>.
- Zipfel, J., Palme, H., Spettel, B., Schonbeck, T., 2002. Bulk composition of Tafassasset – evidence for incipient melting. *Meteorit. Planet. Sci.* 37, A155.

